

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

С. В. Нестеренко

ХІМІЯ. МОДУЛЬ 2

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання,
спеціальності 185 – Нафтогазова інженерія та технології)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2018

Нестеренко С. В. Хімія. Модуль 2 : конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання, спеціальності 185 – Нафтогазова інженерія та технології) / С. В. Нестеренко; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2018. – 109 с.

Автор С. В. Нестеренко

Рецензент

О. О. Мураєва, кандидат хімічних наук, доцент Харківського національного університета міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 28.10.2016.

© С. В. Нестеренко, 2018

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2018

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Розділ 1 Фізична хімія.....	5
1.1 Перший закон термодинаміки.....	5
1.1.1 Основні поняття хімічної термодинаміки.....	5
1.1.2 Сутність та формулювання першого закону термодинаміки.....	8
1.1.3 Застосування першого закону термодинаміки до важливіших термодинамічних процесів.....	11
1.2 Термохімія.....	15
1.2.1 Загальні положення. Тепловий ефект реакції.....	15
1.2.2 Закон Гесса. Визначення стандартних теплових ефектів хімічних реакцій.....	17
Розділ 2 Колоїдна хімія.....	24
2.1 Предмет колоїдної хімії. Дисперсні системи, їх класифікація, методи одержання.....	24
2.2 Основні ознаки дисперсних систем.....	27
2.3 Класифікація дисперсних систем.....	29
2.4 Одержання та властивості дисперсних систем.....	33
2.5 Поверхневі явища. Поняття про поверхнево-активні речовини. Поверхнева активність.....	37
2.6 Адсорбція.....	39
2.7 Будова міцел ліофобних золів.....	43
2.8 Суспензії і одержання, властивості, використання.....	46
2.9 Піни. Одержання, властивості, використання.....	52
Розділ 3 Органічна хімія.....	56
3.1 Загальна характеристика органічних сполук.....	56
3.2 Хімічний зв'язок та взаємний вплив атомів в органічних молекулах.....	66
3.3 Загальні закономірності реакційної здатності органічних сполук.....	76
3.4 Галогенпохідні вуглеводнів.....	87
3.5 Спирти та феноли.....	88
3.6 Карбонільні сполуки.....	94
3.7 Карбонові кислоти.....	101
Список рекомендованої літератури.....	109

ВСТУП

Конспект базується на лекційному курсі з фізичної, колоїдної та органічної хімії. Хімія – одна з найважливіших природознавчих наук, теоретичні дослідження і практичні результати якої проникли абсолютно в усі сфери людської діяльності. Немає галузі народного господарства, не пов'язаної так або інакше з хімією. Тому досягнення свідомого опанування теоретичних основ хімії та формування діалектичного погляду на її вивчення і зв'язок з іншими предметами є метою курсу хімії.

Конспект лекцій з дисципліни «Хімія» (для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання, спеціальності 185 – Нафтогазова інженерія та технології) складений на основі програми курсу яка включає основи фізичної, колоїдної та органічної хімії.

1 ФІЗИЧНА ХІМІЯ

1.1 Перший закон термодинаміки

Термодинаміка розглядає різні проблеми за допомогою математичного апарата і спирається при цьому на три вихідні положення – основні закони (начала), що, в свою чергу, засновані на сукупності багатомісячного досвіду. Справедливість цих законів підтверджується тим, що жоден з їх наслідків не суперечить досвіду.

Перший закон термодинаміки – це закон еквівалентності енергії. Він дає можливість виражати різні види енергії деякими еквівалентними величинами.

Другий закон термодинаміки є законом про напрямок процесу.

1.1.1 Основні поняття хімічної термодинаміки

Хімічна термодинаміка – це розділ фізичної хімії, що вивчає закони взаємних перетворень різних видів енергії, стани рівноваги та їх залежність від чинників, а також можливість, напрямок і межу протікання самочинних процесів.

Він дозволяє передбачити, чи пройде процес за даних умов у певному напрямку, а також підібрати оптимальні умови проведення процесу.

Третій закон термодинаміки – це закон про абсолютне значення ентропії. Він дозволяє проводити розрахунки хімічних рівноваг без їх експериментального відтворення.

У розв'язанні тих чи інших питань термодинаміка використовує свій особливий –термодинамічний метод. Сутність цього методу полягає в узагальненні дослідних даних з подальшим використанням одержаних висновків (у вигляді законів) без урахування детальної будови розглядаємих систем. Особливістю термодинамічного методу є придатність його лише до систем, що складаються з дуже великої кількості окремих частинок (тобто

метод має статистичний характер), а також можливість визначення лише імовірності розглядаємих процесів. Питання швидкості процесу термодинамічним методом визначити неможливо. Не зважаючи на свою обмеженість, термодинамічний метод більш точний, ніж статистичний та квантово-механічний методи дослідження, бо при його застосуванні не треба вводити спрощуючі припущення, які необхідні через складність реальних систем, вивчаємих методами статистичної чи квантової механіки.

Визначимо основні поняття хімічної термодинаміки – систему, стан системи і процес.

Предметом дослідження термодинаміки є система. Система – це тіло або сукупність взаємозв'язаних тіл, які можна фізично або в уяві виділити з навколишнього середовища. Термодинамічною вважається система, що складається з великої кількості частинок – такої, щоб в системі мала місце дифузія і теплопередача. Термодинамічна система – це модель реального об'єкта дослідження, що відображає найбільш суттєві для термодинаміки якісні і кількісні ознаки. Система, що не може обмінюватися з навколишнім середовищем енергією і речовиною, називається ізольованою. Система, що обмінюється з навколишнім середовищем лише енергією, називається закритою. Якщо ж система обмінюється з навколишнім середовищем і енергією і речовиною, то вона вважається відкритою. Гомогенною називають систему, в середині якої відсутні поверхні поділу, що відокремлюють частини системи з різними властивостями. Якщо в системі є поверхні поділу, що відокремлюють частини системи з різними властивостями, така система є гетерогенною. Системи, в яких протікають лише оборотні процеси, вважають рівноважними. Системи, в яких проходять лише необоротні процеси, називають нерівноважними.

Кожна термодинамічна система визначається сукупністю властивостей, які кількісно виражаються деякими числовими значеннями. Всі ці властивості можуть бути розділені на дві групи. Одні з них – екстенсивні – залежать від маси речовин, з яких складається система, і при

процесі сумуються (об'єм, ентропія, ентальпія, внутрішня енергія, теплоємність тощо). Інші ж не залежать від маси системи і мають однакові значення в усіх точках системи, якщо вона знаходиться в стані рівноваги. Ці властивості, особливо важливі для термодинамічного опису, називаються інтенсивними. До них належать тиск, температура тощо. Інтенсивні властивості при процесі вирівнюються. Властивості, які однозначно визначаються станом системи, називаються параметрами стану системи. Параметр стану характеризує будь-яку властивість системи і не залежить від того, як система прийшла до цього стану.

Основними параметрами системи вважають ті, які безпосередньо вимірюються на досліді. Це тиск, температура і об'єм.

Для вимірювання температури в системі СІ прийнято термодинамічну температурну шкалу з одиницею кельвін (К). Позначається температура буквою T . Для визначення практичних результатів температури допускається застосування міжнародної практичної температурної шкали з одиницею градус Цельсія ($^{\circ}\text{C}$). За цією шкалою температура позначається буквою t . Співвідношення між цими величинами визначається рівнянням :

$$T, \text{ K} = t^{\circ}\text{C} + 273,15 \approx t^{\circ}\text{C} + 273.$$

Тиск в системі СІ позначається буквою P , одиниця вимірювання – паскаль (Па). $1 \text{ фіз.атм. (атм.)} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760,00 \text{ мм рт. ст.}$

Об'єм в системі СІ позначається буквою V , одиниця вимірювання – кубічний метр (м^3).

Процесом називається зміна стану системи (зміна хоча б одного з параметрів стану). Термодинамічні процеси можна характеризувати за різними ознаками. Так, наприклад, розрізняють ізотермічні ($T = \text{const}$), ізобарні ($P = \text{const}$), ізохорні ($V = \text{const}$), ізобарно-ізотермічні ($P \cdot T = \text{const}$) процеси. В залежності від виділення чи поглинання теплоти процеси називають відповідно екзотермічними або ендотермічними. Якщо система не обмінюється з навколишнім середовищем теплотою, процес називають

адіабатичним. Циклічним вважають процес, внаслідок якого система повертається в початковий стан (усі параметри стану приймають вихідні значення).

1.1.2 Сутність та формулювання першого закону термодинаміки

Перший закон термодинаміки є кількісним формулюванням закону збереження енергії в застосуванні до процесів, що пов'язані з перетворенням теплоти в роботу. Ще в працях М. Ломоносова (1748 р.) дане загальне положення принципу збереження руху (енергії), що безпосередньо зв'язано зі змістом першого закону термодинаміки. В обґрунтуванні закону важливу роль відіграли праці Гесса, Майєра, Джоуля, Гельмгольца та інших видатних вчених.

Існує декілька формулювань першого закону термодинаміки. Основними з них є такі:

- енергія ізольованої системи стала;
- різні форми енергії переходять одна в іншу в строго еквівалентних співвідношеннях;
- неможливо створити вічний двигун (perpetum modile) першого роду, який давав би можливість одержувати роботу, не витрачаючи на це енергії.

Як узагальнення всіх формулювань першого закону термодинаміки виступає рівняння

$$\Delta U = Q - W, \quad (1.1)$$

яке є наслідком сталості запасу внутрішньої енергії ізольованої системи: в будь-якому процесі збільшення внутрішньої енергії системи (ΔU) дорівнює кількості теплоти (Q), що поглинається системою, мінус кількість роботи (W), яку виконала при цьому система.

В системі СІ за одиницю вимірювання теплоти, роботи і внутрішньої енергії беруть джоуль (Дж). Інколи в фізико-хімічних розрахунках

користуються калоріями (кал). Співвідношення між джоулем і калорією має вигляд: $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

Розглянемо фізичний зміст величин рівняння (1.1).

U – внутрішня енергія системи. Це повний запас енергії нерухомої системи, на яку не діють зовнішні сили (тиск). Внутрішня енергія системи складається з енергії поступального та обертального руху молекул, енергії коливання атомів, енергії обертання електронів тощо.

Розглядаючи принцип еквівалентності теплоти і роботи, відкритий Джоулем (1840–1845 рр.), стосовно до кругового (циклічного) процесу, одержуємо

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta W = 0.$$

З рівняння випливає, що величина dU є повним диференціалом внутрішньої енергії системи. Величина, диференціал якої є повним диференціалом змінних станів, називається функцією стану системи. Попередній вираз можна переписати у вигляді

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W.$$

Таким чином, внутрішня енергія системи є однозначною, безперервною і кінцевою функцією стану системи.

Розбиваючи інтеграл в попередньому рівнянні на два інтеграли по шляху від стану 1 до стану 2 і навпаки – від стану 2 до стану 1, маємо:

$$\int_1^2 dU + \int_2^1 dU = 0;$$
$$\int_1^2 dU = -\int_2^1 dU = \int_1^2 dU.$$

Останній вираз вказує на те, що зміна внутрішньої енергії при переході її з одного стану в інший не залежить від шляху процесу, а залежить тільки від початкового і кінцевого стану системи.

За будь-яку температуру (і при 0 K) внутрішня енергія системи більше нуля. При підвищенні температури внутрішня енергія системи

зростає, а при фазових перетвореннях (наприклад, плавлення або кипіння) – зростає стрибкоподібно. При сталій температурі внутрішня енергія системи постійна.

Зміна внутрішньої енергії системи відбувається в результаті енергообміну між системою і навколишнім середовищем. Існує дві основні форми енергообміну – теплота і робота.

У разі, коли енергія передається шляхом хаотичного руху частинок тіла, говорять про передачу теплоти. Мірою енергії, що передається шляхом неупорядкованого руху часток системи, є кількість теплоти (Q). У термодинаміці величина Q вважається додатною, якщо теплота поглинається системою, і від’ємною, якщо теплота виділяється системою (правило знаків).

У випадках, коли енергія передається шляхом упорядкованого руху частинок системи, вважають, що відбувається робота. Мірою цієї форми передачі енергії є кількість роботи (W). У загальному випадку робота може бути представлена у вигляді суми декількох різних елементарних робіт – роботи розширення чи стиснення (об’ємна робота), хімічної роботи, роботи руху електричного заряду в електричному полі, роботи проти гравітаційних чи магнітних сил тощо. У кожному конкретному випадку слід визначати, які види робіт мають місце в досліджуваній системі і використовувати їх в рівнянні (1.1). Для багатьох металургійних систем і процесів має практичне значення лише об’ємна робота ($W_{об}$), яка може бути визначена за рівнянням

$$W_{об} = \int_{V_1}^{V_2} P dV . \quad (1.2)$$

Сума інших видів робіт називається корисною роботою і позначається W' . Тоді маємо $W = W_{об} + W'$. Корисна робота для основних металургійних процесів, не пов’язаних з електрохімічними джерелами енергії, звичайно приймається рівною нулю ($W' = 0$). У термодинаміці роботу вважають додатною, якщо система виконує роботу, і від’ємною, якщо робота виконується над системою.

В рівнянні (1.1) тільки внутрішня енергія є функцією стану системи і її диференціал має властивості повного диференціалу. На відміну від внутрішньої енергії, поняття теплоти і роботи відносяться не до системи, а до процесів. Теплота і робота не є функціями стану системи, вони залежать від шляху процесу і їх диференціали не є повними диференціалами. Тому перший закон термодинаміки в диференціальній формі для нескінченно малих процесів має вигляд

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad (1.3)$$

де δQ і δW – нескінченно малі зміни теплоти і роботи при процесі.

1.1.3 Застосування першого закону термодинаміки до важливіших термодинамічних процесів

При застосуванні першого закону термодинаміки до найбільш поширених процесів користуються деякими законами ідеальних газів. До реальних газів ці закони можуть застосовуватись лише за певних умов. Головними причинами, що викликають відхилення властивостей реальних газів від властивостей ідеального газу, є наявність у них власного об'єму і взаємного притягання між молекулами, що не враховується при виведенні законів ідеального газу. Взаємне притягання (взаємодія) молекул посилюється із зменшенням відстані між ними. При цьому зростає також частка простору, яку займають самі молекули газу. Таким чином, при зменшенні об'єму, який займає газ (внаслідок підвищення тиску або зниження температури), будь-який реальний газ буде давати все більші відхилення від властивостей ідеального газу. І навпаки, при достатньому зниженні тиску або підвищенні температури реальний газ знаходиться у стані, коли закони ідеальних газів можна застосовувати до нього з будь-яким ступенем точності. Більшість металургійних процесів відбуваються при

низькому і сталому тиску та високих температурах. Тому до них можна застосовувати закони ідеальних газів.

Розглянемо ізохорний процес ($V = \text{const}$). Згідно з першим законом термодинаміки (1.1):

$$\Delta U = Q - W_{\text{об.}} \quad \text{при} \quad W' = 0;$$

$$W_{\text{об.}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV; \quad dV = 0; \quad W_{\text{об.}} = 0.$$

$$Q_V = \Delta U. \quad (1.4)$$

Тобто при сталому об'ємі поглинена системою теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи.

При ізобарному процесі ($P = \text{const}$):

$$W_{\text{об.}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V;$$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V. \quad (1.5)$$

Тобто при сталому тиску поглинена системою теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи і виконання об'ємної роботи.

Опрацюємо рівняння (1.5) таким чином:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H;$$

$$Q_p = \Delta H. \quad (1.6)$$

Оскільки U – функція стану системи, а P і V – параметри стану, то сума $U + PV$ є також функцією стану системи. Ця функція називається ентальпією і позначається символом H . Визначенням величини H служить тотожність

$$H = U + PV. \quad (1.7)$$

Рівняння (1.6) свідчить про те, що при сталому тиску поглинена системою теплота витрачається на збільшення ентальпії системи.

Ентальпія системи – це повний запас енергії нерухомої системи, на яку діють зовнішні сили (тиск). Оскільки H – функція стану системи, то її зміна (ΔH) не залежить від шляху процесу, а залежить лише від початкового і кінцевого стану системи. Вимірюється ентальпія у джоулях (Дж). За будь-яку температуру ентальпія системи додатна ($H > 0$). Із зростанням температури ентальпія збільшується, а при фазових перетвореннях – збільшується стрибкоподібно. При сталій температурі ентальпія постійна.

При сталому тиску зміна ентальпії визначається рівнянням

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (1.8)$$

а співвідношення між теплотами ізобарного і ізохорного процесів – рівнянням

$$Q_p = Q_v + P\Delta V. \quad (1.9)$$

У багатьох випадках зміна ентальпії може бути легко виміряна експериментально, що робить цю функцію дуже важливою в термодинамічних дослідженнях металургійних процесів, оскільки більшість з них протікають при сталому тиску. Абсолютне значення ентальпії не може бути розраховане за допомогою рівнянь термодинаміки, бо воно включає абсолютне значення внутрішньої енергії, яке виміряти не можна.

Для ізотермічного процесу ($T = \text{const}$), використавши рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$PV = nRT, \quad (1.10)$$

одержуємо

$$W_{\text{об.}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

і, враховуючи, що при сталій температурі $\Delta U = 0$, маємо

$$W_{\text{об.}} = Q_m = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1.11)$$

де n – число моль речовини; T – температура, К; V_1 і V_2 – початковий і кінцевий об'єми системи, м^3 ; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К).

Стала R дійсно є універсальною газовою сталою, оскільки вона не залежить від жодних факторів. Чисельне значення її легко визначається за допомогою рівняння (1.10). Якщо виражати величини рівняння в системі СІ, то значення універсальної газової сталої дорівнюватиме 8,314 Дж/(моль·К).

Фізичний зміст газової сталої можна визначити, якщо рівняння (1.10) написати одного разу для температури T , а іншого разу для $T + 1$, обидва рази для одного моль речовини і однакового тиску. Віднімаючи перше рівняння від другого і позначаючи зміну об'єму через ΔV , одержуємо $R = P\Delta V$. Тобто універсальна газова стала дорівнює роботі розширення 1 моль газу при підвищенні температури на 1 К при сталому тиску.

Число моль речовини (n) можна визначити за рівнянням

$$n = \frac{m}{M}, \quad (1.12)$$

де m – маса речовини, кг; M – молярна (мольна) маса речовини, кг/моль.

При ізобарно-ізотермічному процесі ($P, T = \text{const}$), виразивши V_1 і V_2 з рівняння Менделєєва-Клапейрона (1.10):

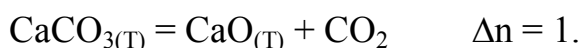
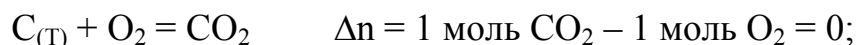
$$V_1 = \frac{n_1 RT}{P} \quad \text{і} \quad V_2 = \frac{n_2 RT}{P},$$

одержимо

$$W_{\text{об.}} = P(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = \Delta n RT, \quad (1.13)$$

де Δn – зміна числа моль газоподібних речовин при протіканні процесу (реакції).

Наприклад, для реакцій:



Перехід речовини з одного агрегатного стану в інший при сталих тиску і температурі супроводиться виконанням роботи, яку можна визначити за рівнянням

$$W_{\text{об.}} = nP\Delta V,$$

де n – число моль речовини; ΔV – зміна мольного об'єму речовини при переході з одного стану в інший, м³; P – тиск, Па.

Якщо рідина перетворюється в пару при сталих температурі і тиску, причому тиск дорівнює тиску її насиченої пари, то роботу можна визначити рівнянням

$$W_{\text{об.}} = nRT,$$

де n – число моль речовини; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);
 T – температура випаровування рідини, К.

1.2 ТЕРМОХІМІЯ

1.2.1 Загальні положення. Тепловий ефект реакції

При хімічних перетвореннях відбувається зміна хімічних зв'язків, що призводить до перерозподілу енергії між молекулами. Загальним результатом такого перерозподілу енергії в системі під час хімічної реакції є виділення або поглинання теплоти. Вивченням теплот хімічних реакцій займається термохімія. В коло її задач входять: експериментальне визначення теплових ефектів, їх порівняння і систематика, а також установлення закономірностей, що дозволяють визначити теплові ефекти процесів, в яких їх експериментальне визначення неможливе. Термохімія має як теоретичне, так і практичне значення. Знання теплових ефектів необхідне для розрахунків хімічних рівноваг, а в технологічній практиці теплові ефекти потрібні при складанні теплових балансів металургійних процесів.

З першого закону термодинаміки випливає, що для ізохорних процесів $Q_v = \Delta U$ (1.4), а для ізобарних процесів $Q_p = \Delta H$ (1.6). Таким чином, тепловим ефектом реакції називається зміна ентальпії при сталому тиску або внутрішньої енергії при сталому об'ємі системи, розрахована на стехіометричні кількості реагуючих речовин.

Зміну ентальпії називають ізобарним тепловим ефектом реакції (ΔH), а зміну внутрішньої енергії – ізохорним тепловим ефектом (ΔU). Співвідношення між ними описуються рівняннями:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V;$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$

де $\Delta n = n_2 - n_1$ – зміна числа моль газоподібних речовин в реакції; n_1 і n_2 – число моль початкових та кінцевих газів; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); T – температура, при якій протікає реакція, К.

Для систем, в яких реагують лише конденсовані (тверді і рідкі) речовини, зміна об'єму мала, $P\Delta V \rightarrow 0$ і $\Delta H \approx \Delta U$. При 0 К $\Delta nRT = 0$ і $\Delta H_0 = \Delta U_0$.

Тепловий ефект реакції залежить від природи і агрегатного стану реагуючих речовин та температури. Часто користуються стандартним тепловим ефектом реакції - ΔH_{298}^0 . Це тепловий ефект реакції при стандартних умовах: $T = 298$ К, $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па. Вважають також, що реакція протікає з участю речовин, стійких за даних умов. Стандартні теплові ефекти багатьох реакцій визначені і наводяться в довідниках (табл. Д. 3). В системі одиниць СІ за одиницю вимірювання теплового ефекту реакції взято джоуль (Дж).

Якщо реакція протікає з виділенням теплоти, її називають екзотермічною. Для неї $\Delta H < 0$. Якщо ж реакція супроводжується поглинанням теплоти, її називають ендотермічною. Для ендотермічних реакцій $\Delta H > 0$.

Тепловий ефект і теплота реакції не завжди співпадають. Дійсно, для ізобарно-ізотермічного процесу можна записати такі рівності:

$$\Delta U_p = Q_p - W = Q_p - (W_{об} + W') = Q_p - W_{об} - W' = Q_p - P\Delta V - W';$$

$$\Delta U_p + P\Delta V = \Delta H; \quad \Delta H = Q_p - W'.$$

Таким чином, тільки при умовах, коли корисна робота процесу W' дорівнює нулю, тепловий ефект і теплота процесу співпадають. Якщо ж $W' \neq 0$, $\Delta H \neq Q_p$.

В термохімії користуються так званими термохімічними рівняннями. Це рівняння хімічних реакцій з обов'язковим наведенням величин теплових ефектів, наприклад



З огляду на те, що теплові ефекти реакцій залежать від агрегатного стану і кристалічної модифікації реагуючих речовин, в термохімічних рівняннях необхідно приводити відповідні вказівки.

З термохімічними рівняннями можна проводити різні математичні вправи (додавання, віднімання і т. д.). Такі ж математичні вправи здійснюють і з величинами теплових ефектів реакцій.

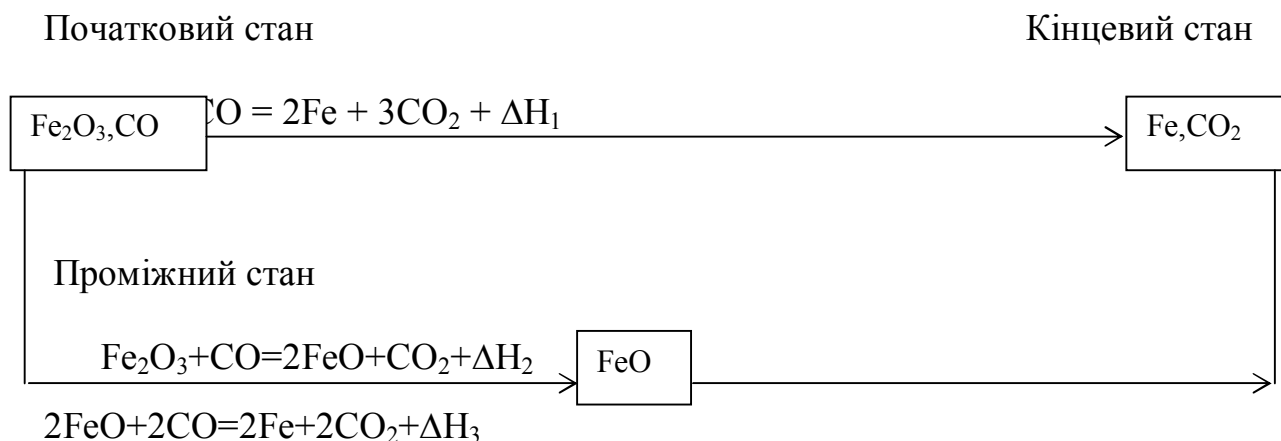
1.2.2 Закон Гесса. Визначення стандартних теплових ефектів хімічних реакцій

Термохімія базується на двох законах – Гесса і Кірхгофа.

Г. Гесс у 1836 році, ще до того, як було сформульоване перше начало термодинаміки, відкрив основний закон термохімії, названий законом сталості сум теплоти: тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху реакції (від проміжних реакцій), а залежить лише від виду та стану початкових і кінцевих речовин.

Слід зазначити, що це формулювання має сенс тільки за умов, що хімічна реакція здійснюється при сталих тиску або об'єму, коли незалежність від шляху процесу може бути розповсюджена і на теплоти процесу.

Проілюструємо закон Гесса на реакціях відновлення оксидів заліза до заліза оксидом вуглецю (II), що відбуваються у доменному процесі. Відновлення оксиду заліза (III) можливе як безпосередньо до заліза, так і через проміжну стадію утворення оксиду заліза (II). Наведемо схему процесів.

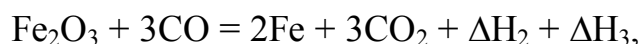


Перший шлях: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 + \Delta H_1$, $\Delta H_1 = -26,78$ кДж.

Другий шлях: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{FeO} + \text{CO}_2 + \Delta H_2$, $\Delta H_2 = 9,48$ кДж;

$2\text{FeO} + 2\text{CO} = 2\text{Fe} + 2\text{CO}_2 + \Delta H_3$, $\Delta H_3 = -36,26$ кДж.

При складанні реакцій другого шляху, одержуємо термохімічну реакцію



яка тотожна реакції, що здійснена першим шляхом. Отже і теплові ефекти реакцій однакові. Тому можна записати

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3,$$

що підтверджується чисельними розрахунками. Дійсно,

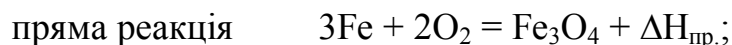
$$-26,78 = 9,48 + (-36,26) = -26,78.$$

Закон Гесса має велике значення, бо дозволяє визначити теплові ефекти реакцій без їх експериментального проведення. Це особливо важливо для реакцій, що не проходять однозначно і до кінця, а також для реакцій, що відбуваються в умовах високих температур і тисків. В таких випадках користуються законом Гесса і його наслідками, основними з яких є такі:

– Теплові ефекти прямої і зворотної хімічних реакцій однакові за величиною та протилежні за знаком

$$\Delta H_{\text{пр.}} = -\Delta H_{\text{зв.}} \quad (1.2.1)$$

Проілюструємо цей наслідок на прикладі реакції, що відбувається при корозії заліза:



При складанні рівнянь реакцій, одержуємо:

$$\Delta H_{\text{пр.}} + \Delta H_{\text{зв.}} = 0,$$

тобто

$$\Delta H_{\text{пр.}} = -\Delta H_{\text{зв.}}$$

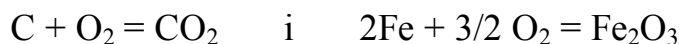
Наступні наслідки з закону Гесса дозволяють обчислити стандартні теплові ефекти реакцій, користуючись деякими термодинамічними характеристиками, величини яких відомі.

– Стандартний тепловий ефект хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі стандартних теплот утворення кінцевих речовин (продуктів) мінус алгебраїчна сума стандартних теплот утворення початкових (вихідних) речовин, тобто

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{кін},i}^0 - \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{поч},i}^0, \quad (1.2.2)$$

де n_i – кількість моль i -ої речовини (стехіометричний коефіцієнт перед даною речовиною в рівнянні реакції); $\Delta H_{f,298,i}^0$ – стандартна теплота утворення i -ої речовини, кДж/моль.

Теплотою утворення сполуки називається тепловий ефект реакції утворення одного моль даної сполуки з відповідних простих речовин (але не атомів). Наприклад, теплоти реакцій



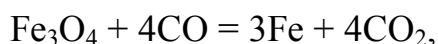
є теплотами утворення CO_2 і Fe_2O_3 , а теплоти реакцій



не є теплотами утворення CO_2 і FeO , бо CO – складна речовина, а O – атом кисню.

Звичайно користуються стандартними теплотами утворення речовин $-\Delta H_{f,298}^0$, які для багатьох сполук визначені і наводяться у довідниках. Для простих речовин (C , Fe , Cu , Mn , O_2 , H_2 тощо) стандартні теплоти утворення дорівнюють нулю. За одиницю вимірювання теплот утворення в системі СІ взято Дж/моль (кДж/моль).

Тепловий ефект реакції



визначений за допомогою стандартних теплот утворення реагуючих речовин, складатиме

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 3\Delta H_{f,298,\text{Fe}}^0 + 4\Delta H_{f,298,\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{f,298,\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 - 4\Delta H_{f,298,\text{CO}}^0 = \\ &= 3 \cdot 0 + 4(-393,51) - (-1117,13) - 4(-110,53) = -14,79 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Велике значення має наступний наслідок з закону Гесса, який дозволяє визначити стандартний тепловий ефект реакції шляхом алгебраїчного підсумовування рівнянь допоміжних реакцій, стандартні теплові ефекти яких відомі.

$$- \text{Правило: якщо } X = \pm mI \pm nII \pm \dots \pm iI, \quad (1.2.3)$$

$$\text{то} \quad \Delta H_{298,x}^0 = \pm m \Delta H_{298,I}^0 \pm n \Delta H_{298,II}^0 \pm \dots \pm i \Delta H_{298,I}^0, \quad (1.2.4)$$

де X – основна (базова) реакція, для якої треба визначити стандартний тепловий ефект $-\Delta H_{298,x}^0$; I, II, \dots, I – допоміжні реакції, стандартні теплові ефекти яких відомі $-\Delta H_{298,I}^0$ і т.д.; m, n, \dots, i – коефіцієнти, що підбираються до кожної з допоміжних реакцій.

При розрахунках за цим правилом треба виконати наступні умови:

- підібрати допоміжні реакції. Їх вибирають таким чином і стільки, щоб речовини базової реакції зустрічались в допоміжних реакціях мінімум раз, а речовини, що не входять до базового рівняння, повинні зустрічатись в допоміжних реакціях мінімум двічі. Звичайно прагнуть брати найменшу кількість допоміжних реакцій (оптимально – дві);

- підібрати для кожної допоміжної реакції індикатор – речовину, що міститься в даній допоміжній і в базовій реакціях, але відсутня в інших допоміжних реакціях;

- підібрати для кожної допоміжної реакції знаки за правилом: якщо індикатор в допоміжній і базовій реакціях знаходиться по один бік від знаку рівності, то беруть знак плюс, а якщо по різні боки – знак мінус;

- підібрати коефіцієнти для кожної допоміжної реакції за правилом: коефіцієнт визначається діленням стехіометричного коефіцієнту перед індикатором базового рівняння реакції на стехіометричний коефіцієнт перед індикатором допоміжної реакції;

- провести перевірку правильності виконання приведених вище умов.

Якщо перевірка позитивна (тобто в результаті алгебраїчного підсумовування допоміжних реакцій за рівнянням (1.2.3) одержуємо базове рівняння), то розраховують $\Delta H_{298,x}^0$ за рівнянням (1.2.4).

Закон Гесса дозволяє визначити лише стандартні теплові ефекти реакцій. Щоб визначити за законом Гесса теплові ефекти при будь-якій температурі бракує даних. Приклад 1. Реакція горіння етану виражається термохімічним рівнянням: $\text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})} + 3,5\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$; $\Delta H_{298}^0 = -1559,87$ кДж/моль. Обчисліть тепловий ефект утворення етану.

Розв'язання. Використовуємо слідство із закону Гесса: стандартний тепловий ефект хімічної реакції ΔH_{298}^0 дорівнює різниці сум теплот (ентальпій) утворення продуктів реакції і початкових речовин

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n \Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{продуктів}) - \sum n \Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{вихідних речовин}),$$

де n – стехіометричні коефіцієнти для даної реакції;

$\Delta H_{\text{f},298}^0$ – стандартна теплота (ентальпія) утворення речовини.

$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{CO}_2) + 3\Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{C}_2\text{H}_6) - 3,5\Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{O}_2).$$

З урахуванням того, що ентальпії утворення простих речовин (у даному випадку молекул кисню) дорівнюють нулю, одержуємо

$$\Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{C}_2\text{H}_6) = 2\Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{CO}_2) + 3\Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{298}^0.$$

Дані з ентальпій утворення оксиду Карбону(IV) і води знаходимо в довідниковій таблиці 1 (див. Додаток). Тоді

$$\Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{C}_2\text{H}_6) = 2(-393,51) + 3(-285,84) - (-1559,87) = -84,67 \text{ кДж/ моль}.$$

Відповідь: $\Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{C}_2\text{H}_6) = -84,67$ кДж/ моль.

Приклад 2. Розрахуйте стандартний тепловий ефект реакції

$1/2\text{Na}_2\text{O}_{(\text{к})} + 1/2\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} = \text{NaOH}_{(\text{к})}$, якщо відомі стандартні ентальпії утворення речовин.

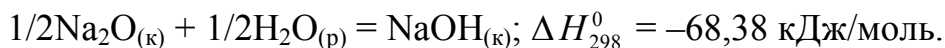
Розв'язання. З урахуванням слідства із закону Гесса (див. попереднє завдання) можна записати

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{NaOH}) - 1/2\Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{Na}_2\text{O}) - 1/2\Delta H_{\text{f},298}^0 (\text{H}_2\text{O}).$$

Підставивши значення стандартних ентальпій утворення речовин з урахуванням їх агрегатних станів, одержимо для 1 моль NaOH:

$$\Delta H_{298}^0 = -426,60 - 1/2(-430,60) - 1/2(-285,84) = -68,38 \text{ кДж/моль.}$$

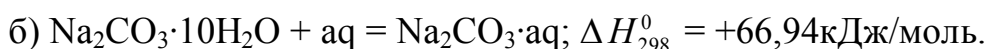
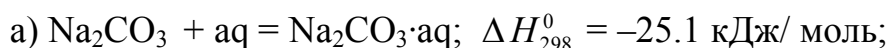
Отже, термохімічне рівняння реакції має вигляд



Відповідь: $\Delta H_{298}^0 = -68,38 \text{ кДж/моль.}$

Приклад 3. Розчинення 1 моль безводної солі Na_2CO_3 у достатньо великій кількості води супроводжується виділенням 25,1кДж теплоти, тоді як при розчиненні у воді кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ поглинається 66,94 кДж теплоти. Обчисліть теплоту утворення кристалогідрату.

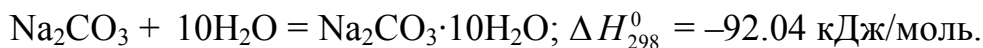
Розв'язання. Запишемо термохімічне рівняння реакцій (розчинник – воду – умовно позначимо через aq)



Якщо відняти рівняння б) від рівняння а) одержимо теплоту утворення кристалогідрату:

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{кристалогідрату}) = -25.1 - (+66.94) = -99,05 \text{ кДж/моль.}$$

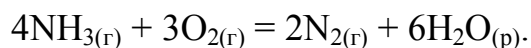
Отже, термохімічне рівняння утворення кристалогідрату має наступний вигляд



Відповідь: $\Delta H_{298}^0 = -92.04 \text{ кДж/моль.}$

Приклад 4. При взаємодії газоподібного аміаку з киснем здобули газоподібний азот і воду в рідкому стані. При цьому виділилося 766 кДж теплоти. Напишіть термохімічне рівняння цієї реакції і порівняйте наведене значення теплового ефекту із розрахунком за законом Гесса, розрахуйте, скільки моль кисню вступило в реакцію.

Розв'язання. Складемо рівняння реакції



На підставі слідства із закону Гесса розрахуємо тепловий ефект реакції (дані з ентальпій утворення див. у табл. 1 додатку)

$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta H_{\text{f},298}^0(\text{N}_2) + 6\Delta H_{\text{f},298}^0(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta H_{\text{f},298}^0(\text{NH}_3) - 3\Delta H_{\text{f},298}^0(\text{O}_2);$$

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot 0 + 6(-285,8) - 4(-46,2) - 3 \cdot 0 = -153,0 \text{ кДж/моль}.$$

За умовами задачі в результаті реакції виділилося 766 кДж теплоти, розрахункове значення -1530 кДж, отже, у результаті реакції виділилося у два рази менше теплоти ($1530/766 = 2$), тому що в реакцію вступило не 3, а $3/2$ моль O_2 .

Відповідь: $3/2$ моль O_2 .

2 КОЛОЇДНА ХІМІЯ

2.1 Предмет колоїдної хімії. Дисперсні системи, їх класифікація, методи одержання

Під колоїдною хімією розуміють науку про поверхневі явища та дисперсні системи. Це є фізична хімія поверхневих явищ і дисперсних систем.

Колоїдна хімія – одна із небагатьох наук, назва якої не відповідає змісту (греч. kolla – клей). Ця назва була прийнята раніше, ніж коли колоїдна хімія сформулювалась в самостійну науку.

До поверхневих явищ відносяться процеси, які проходять на межі розділу фаз, в міжфазному поверхневому шарі і виникають в результаті взаємодії стичних фаз. Поверхневі явища зумовлені тим, що в поверхневих шарах на міжфазних межах існує ненасичене поле міжатомних і

міжмолекулярних сил, внаслідок чого атоми і молекули в поверхневому шарі утворюють особливу структуру, а речовина приймає особливий стан, який відрізняється по своїм властивостям від його стану в об'ємі фаз: температурою плавлення і кипіння, реакційною здатністю і іншими властивостями. Стан речовини в поверхневому шарі – найбільш загальне визначення колоїдного стану, який існує до тих пір, доки в системі існує поверхнєве явище, і тому об'єктами колоїдної хімії можуть бути тіла любого розміру. Але поверхнєві явища завжди проявляються в тілах з високою розвинутою поверхнею (роздрібнених тілах, бо при дробленні об'єм тіла зменшується пропорційно кубу розмірів, а поверхня – пропорційно квадрату цих розмірів), яка і надає їм нові важливі властивості. В таких тілах велика частина речовини знаходиться в колоїдному стані. До тіл з високою розвинутою поверхнею відносяться плівки, нитки, капіляри, дрібні частинки. Колоїдний стан характеризується відповідною дисперсністю (від лат. *dispersus* –роздробленість, здрібніння).

Сукупність дисперсій (частинок) разом із середовищем утворюють *дисперсну систему*, тобто *дисперсними системами* називаються системи із двох (або декількох) фаз, одна із яких складається з окремих дуже дрібних частинок (*дисперсна фаза*), розподілених в другій фазі (*дисперсійне середовище*).

Дисперсними системами являються більшість оточуючих нас тіл, тому є підставою називати науку про поверхнєві явища і дисперсні системи фізикою і хімією реальних тіл. Всі тіла, як правило, – це полікристалічні, волокнисті, шаруваті, пористі, сипучі речовини, які складаються із наповнювача і єднального і знаходяться в стані суспензій, паст, емульсій, пін, пилу та інше. Грунт, тіла рослинного і тваринного світу, хмари і тумани, багато продуктів промислових виробництв, в тому числі, будівельні матеріали, метали, полімери, папір, шкіра, тканини, продукти харчування, все це дисперсні системи, властивості яких вивчає колоїдна хімія.

Загальнонауковий характер колоїдної хімії визначається насамперед великим розповсюдженням об'єктів і явищ, які вона вивчає. Уявлення колоїдної хімії використовуються в астрономії, метеорології, ґрунтознавстві, біології, агрохімії, матеріалознавстві, військовій справі. Немає жодної галузі промисловості, де б колоїдна хімія не використовувалась, але існує цілий ряд виробництв, які безпосередньо пов'язані з нею. Так, суспензії, зернисті матеріали і порошки в будівництві, являються основою цементної, силікатної, керамічної, гірської, металургійної та інших галузей. Якість цементу, фарфору, фарби залежить перш за все від дисперсності, ступеню взаємодії між фазами та інших колоїдно-хімічних властивостей.

Наука про поверхневі явища та дисперсні системи являється теоретичною основою одержання нових матеріалів з заданими властивостями: кераміки, цементів, сплавів, сорбентів, каталізаторів, мастильних та лакофарбових матеріалів, полімерів, вибухових речовин, миючих засобів, продуктів харчування та багатьох інших, основні властивості яких залежать від дисперсності, природи поверхні і закономірностей структуроутворення.

Колоїдні явища широко розповсюджені і в технології очистки води. Відстювання і фільтрація, конденсація, селективне вилучення речовин-всі ці процеси проходять в дисперсних системах і в них велику роль мають такі колоїдно-хімічні явища як седиментація, коагуляція, флотація, флокуляція, адсорбція, екстракція, іонний обмін, змочування. Таким чином, колоїдна хімія має прямий зв'язок з вашою майбутньою спеціальністю.

Колоїдні системи і поверхневі явища спостерігаються далеко за межами Землі. Як відомо, міжзоряна матерія складається головним чином з газів і пилу, причому, за допомогою спостережень за поглинанням світла було показано, що розмір пилинок типово колоїдний.

Комети, які являються газово-пилловими хмарами, представляють собою, таким чином, колосальні колоїдні системи, а характерне свічення

комет, яке виникає в результаті освітлення найдрібніших частинок променями сонця, є не що інше, як проявлення світлорозсіювання.

З чисельними прикладами значення колоїдної хімії для розвитку різних галузей ми будемо знайомитися на протязі всього курсу.

2.2 Основні ознаки дисперсних систем

Для об'єктів колоїдної хімії характерні дві загальних ознаки: *гетерогенність* і *дисперсність*.. Ці ознаки, виділені одним із засновників колоїдної хімії М.П.Пєсковим ще на початку тридцятих років 20 століття, повністю відповідають сучасному уявленню про об'єкти колоїдної хімії.

Гетерогенність або багатозфазність, виступає в колоїдній хімії як ознака, яка указує на наявність міжфазної поверхні, тобто поверхневого шару – основного об'єкта цієї науки. Колоїдна хімія концентрує свою увагу, в першу чергу, на процесах і явищах, які проходять на міжфазних поверхнях, в суміжних шарах, які і представляють колоїдний стан речовини. Гетерогенність дисперсних систем проявляється в тому, що ці системи складаються із двох (або більше) фаз: *дисперсної фази* (однієї або декількох) і *дисперсійного середовища*. *Дисперсна фаза* – це роздрібнена фаза, яка складається із частинок нерозчинної дуже роздрібненої речовини.

Безперервна фаза, в якій розподілена дисперсна фаза, називається *дисперсійним середовищем*. *Дисперсність* (роздробленість) – це друга ознака об'єктів колоїдної хімії, визначається розмірами і геометрією тіла. Частинки можуть мати саму різну форму: сферичну, циліндричну, прямокутну, а частіше всього – неправильну.

Роздробленість визначається розміром частинки a . Роздробленість частинок характеризують величиною, оберненою розміру a , тобто $1/a$, яку і називають дисперсністю D ($D = 1/a$). Широко використовується також третя характеристика роздробленості – питома поверхня S_{num} – площа розділу фаз, яка приходить на одиницю об'єму або маси дисперсної фази.

Дисперсність – важлива ознака об’єктів колоїдної хімії. З ростом дисперсності збільшується роль поверхневих явищ в системі, тому що збільшується частинка поверхневих молекул і відповідно частинка речовини в колоїдному стані, тобто сильніше проявляється специфіка гетерогенних дисперсних систем. Якщо гетерогенність являється універсальною ознакою, то одна тільки дисперсність без гетерогенності не може визначити належність конкретного об’єкту до колоїдної хімії. Наприклад, істинні розчини представляють дисперсію молекулярно розчиненої речовини в розчиннику, але вони не мають властивостей багатофазності, внутрішньої гетерогенності, тобто вони не являються гетерогенно-дисперсними системами. Проте, істинний розчин відповідного об’єму має зовнішню поверхню, наприклад, поверхня на межі з повітрям або твердим тілом, і якщо розглядаються властивості міжфазного поверхневого шару, система в сукупності представляє об’єкт колоїдної хімії.

Зіставляючи ці дві основні ознаки об’єктів колоїдної хімії, потрібно відмітити, що дисперсність являється чисто кількісним параметром, який характеризує ступінь роздрібненості, розмір міжфазної поверхні; гетерогенність, в першу чергу, вказує на якісну характеристику об’єкту, що більш важливо при встановленні розпізнавальних особливостей об’єктів тієї чи іншої науки.

Класифікація поверхневих явищ

Ю. Г. Фролов запропонував класифікувати поверхневі явища згідно з об’єднаним рівнянням першого і другого законів термодинаміки, в яке входять основні види енергії. Для будь-якої гетерогенної системи його можна записати в такій формі:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \phi dq \quad (1)$$

де G – енергія Гіббса; S – ентропія; T – температура; V – об’єм; P – тиск; σ – поверхневий натяг; s – площа поверхні; μ_i – хімічний потенціал компонента i ; n_i – число молей компонента i ; ϕ – електричний потенціал; q – кількість електрики.

Рівняння (1) виражає приріст енергії Гіббса системи через алгебраїчну суму приростів інших видів енергії. Стрілки вказують на п'ять можливих процесів перетворення поверхневої енергії: 1) в енергію Гіббса; 2) в теплоту; 3) в механічну енергію; 4) в хімічну енергію; 5) в електричну енергію. Перетворення поверхневої енергії в один із представлених видів енергії відповідає відповідним поверхневим явищам, таким як: 1) зміна реакційної здатності із зміною дисперсності; 2) адгезія і змочування; 3) капілярність; 4) адсорбція; 5) електричні явища.

2.3 Класифікація дисперсних систем

Існують такі основні способи класифікації дисперсних систем по різним ознакам:

- 1) по агрегатному стану фаз;
- 2) по ступеню дисперсності;
- 3) по формі частинок;
- 4) по ступеню структурованості;
- 5) по енергії взаємодії фаз (для систем з рідким дисперсійним середовищем).

Класифікація по агрегатному стану фаз

Найбільш загальна класифікація дисперсних систем оснований на різниці в агрегатному стані дисперсної фази і дисперсійного середовища. Поєднання трьох агрегатних станів (твердий, рідкий, газоподібний) дає можливість виділити дев'ять типів дисперсних систем. Скорочено тип системи записують у вигляді дробу з індексом (перша літера назви стану) дисперсної фази в чисельнику, і з індексом дисперсійного середовища – в знаменнику. Наприклад, якщо тверде тіло роздібно в рідині, то таку систему позначають: Т/Р. Цю класифікацію ілюструє таблиця 1.

Таблиця 2.1 – Класифікація дисперсних систем по агрегатному стану фаз

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище		Тип системи	Приклади
тверда	тверде	T/T	Тверді колоїдні системи	мінерали, бетон, сітали, сплави, самоцвіти, тверде ракетне паливо
рідка	тверде	P/T	капілярні системи, пористі тіла, гелі	адсорбенти, ґрунти, деякі мінерали (перли, опал)
газ	тверде	G/T	пористі тіла, ксерогелі	пемза, силікагель, активоване вугілля, пінобетон, пінопласти
тверда	рідке	T/P	золі, суспензії	зависі в природних водах, золі металів в воді, брудні потоки дощової води
рідка	рідке	P/P	емульсії	молоко, змазки, креми, природна нафта
газоподібна	рідке	G/P	піни, газові емульсії	піни: мильна, протипожежна, флотаційна
тверда	газоподібне	T/G	аерозолі (пил, дими)	тютюновий дим, порошки, вугільний та космічний пил
рідка	газоподібне	P/G	аерозолі (тумани)	туман, купчасті хмари, хмари
газоподібна	газоподібне	G/G	системи з флуктуаціями густини	атмосфера землі

Необхідна умова утворення дисперсної системи – обмежена розчинність речовини дисперсної фази в дисперсійному середовищі. Так, система Г/Г не може відповідати колоїдній системі, бо гази в звичайних умовах при будь-яких концентраціях дають істинні розчини (при дуже великому тиску деякі газові системи утворюють гетерогенні системи). Але газові суміші можуть проявляти деякі властивості гетерогенно-дисперсних систем завдяки неперервним флуктуаціям густини і концентрації, які викликають неоднорідність в системі. Саме завдяки присутності флуктуацій густини і розсіюванню світла пояснюється голубий колір неба: якби

атмосфера була абсолютно однорідною («оптично пустою»), то небо було б чорним.

Обмеженість класифікації по агрегатному стані заключається в тому, що в випадку приближення розмірів частинок до молекулярних, втрачається зміст не тільки поняття поверхні розділу, але і зміст агрегатного стану дисперсної фази.

Класифікація по ступеню дисперсності

В основі цієї класифікації дисперсних систем лежать розміри частинок дисперсної фази. Якщо розмір частинок дисперсної фази від 10^{-4} до 10^{-6} м ($\lg D = 4-6$) – системи грубодисперсні, нижче 10^{-6} м ($\lg D > 6$) – високодисперсні. Існує і більш детальна класифікація: грубодисперсні системи – частинки з розмірами $> 10^{-5}$ м ($\lg D < 5$); мікрогетерогенні – від 10^{-5} до 10^{-7} м ($\lg D = 5-7$), наприклад, емульсії, суспензії; ультрамікрогетерогенні – від 10^{-7} до 10^{-9} м ($\lg D = 7-9$), наприклад, золі, дисперсії поверхнево-активних речовин (ПАР).

Ультрамікрогетерогенні системи часто називають істинно колоїдними або просто колоїдними, так як раніше тільки такі системи визнавались об'єктами колоїдної хімії. В сучасній літературі ультрамікрогетерогенні системи частіше називають «золями» (нім. Sole від лат. solutio – розчин, використовується тільки для позначення колоїдних розчинів). В залежності від характеру дисперсійного середовища існують гідрозолі, органонолі, аерозолі. Вважають, що в ультрамікрогетерогенних системах (золях) дисперсна фаза утворює міцели – від латинського міса, що означає частинка. Вважають, що істинно-колоїдна ступінь дисперсності настає тоді, коли частинки вже не видно в звичайні мікроскопи.

Крім цього, всі дисперсні системи можна підрозділити на монодисперсні (частинки дисперсної фази мають однаковий розмір) і полідисперсні (частинки мають різні розміри). Хоча важко собі уявити ідеальну монодисперсну систему. Спеціальними методами можна одержати

практично монодисперсні золі (наприклад, гідрозолі Au, одержані «зародковим» методом Зігмонді) та деякі інші системи. Для багатьох дисперсних систем, наприклад, для промислових порошків, розподіл частинок за розмірами часто являється одним із показників якості. В особливих випадках можуть також виникнути бідисперсні системи (наприклад, при змішуванні двох монодисперсних систем з різними розмірами частинок дисперсної фази).

Як приклад, в таблиці 2 наведені деякі дисперсні системи з указуванням найбільшого розміру частинок дисперсної фази.

Таблиця 2.2 – Приклади систем з різними розмірами частинок дисперсної фази

Дисперсна система	Розмір частинок
Пісчані ґрунти	> 50 мкм
Пилуваті ґрунти	1-50 мкм
Еритроцити крові людини	7 мкм
Кишкова паличка	3 мкм
Вірус грипу	0.1 мкм–100 нм
Гідрозоль золота (синій)	50 нм
Муть в природних водах	10–100 нм
Дим (дерев'яне вугілля)	30–40 нм
Гідрозоль золота (червоний)	20 нм
Вірус ящура	10 нм
Тонкі пори вугілля	1–10 нм

Поверхня Венери покрита частинками розміром 0.1 – 10 мкм.

2.4 Одержання та властивості дисперсних систем

Дисперсні системи займають проміжне місце між макротілами і істинними розчинами. В зв'язку з цим і два способи їх одержання: *диспергування і конденсація*.

Диспергування – це подрібнення, конденсація – утворення гетерогенної дисперсної системи з гомогенної в результаті асоціації молекул, атомів, іонів в агрегати.

В світовому виробництві різних речовин і матеріалів процеси диспергування і конденсації займають одно із провідних місць. Мільярди тон сировини і продуктів одержують у вільнодисперсному стані. Це обумовлено особливостями речовини в дисперсному стані, яке забезпечує зручність розфасовки, транспортування, дозування, сприяє прискоренню реакцій і процесів розчинення, сорбції та інших а також дає можливість одержання однорідних матеріалів для складання сумішей, матеріалів з більш високими міцністними здібностями, з великою питомою поверхнею (каталізатори, сорбенти).

Необхідно акцентувати, що при диспергуванні і конденсації утворюються нові поверхні, отже, ці процеси, за виключенням самочинного диспергування, потребують затрат енергії.

В залежності від виду витраченої енергії диспергаційні методи діляться: механічні, електричні, акустичні.

Механічне диспергування проводять в різних апаратах: подрібнювачах, млинах, жорновах, ступках, вальцах, струшувачах. Рідини розпиляються і розбризкуються за допомогою форсунок, центрифуг, волчків, обертаючих дисків. Механічне диспергування проводять ,як правило, в 2 стадії. Спочатку матеріал піддають грубому диспергуванню в шарових і планетарних млинах до часток $10^{-4} - 10^{-5}$ м. Тонке подрібнення проводять при інтенсивному перетиранні під впливом великих зсувних навантажень.

Для підвищення дисперсності емульсій використовують спеціальні апарати – гомогенізатори, в яких емульсії продавлюються через вузькі канали та щілини.

Електричні методи диспергування засновані на тому, що матеріал електродів, які занурені в рідке середовище, випарюють при іскровому розряді або під дією вольтової дуги.

Акустичні методи засновані на використанні направленою ультразвукового поля. Цей метод заснований на перетворенні електричної енергії за допомогою п'єзоелектричного осцилятора в ультразвукові коливання, які викликають зміни тиску в середовищі до сотень МПа.

Обмеженість диспергаційних методів – вони дають змогу отримати частки розмірами не менше 10^{-7} м. Для одержання високодисперсних систем використовують конденсаційні методи.

Приклади одержання гідрозолей конденсаційним методом

В залежності від шляху досягнення стану пересичення конденсаційні методи діляться на фізичні і хімічні.

Фізична конденсація – конденсація парів – при пропусканні парів якої-небудь простої речовини в рідину в результаті конденсації можуть утворюватися стійкі золі. Сюди відносяться електричні методи одержання дисперсій металів, які розпиляються під водою або в органічній рідині в вольтовій дузі (метод Бредіга) і в іскровому високочастотному розряді (метод Сведберга). Стабілізаторами для утворених при конденсації парів дисперсій є оксиди цих же металів, які являються побічними продуктами процесу розпилення. Оксиди адсорбуються на частках металу і утворюють захисний шар. В газовому середовищі конденсацією парів різних речовин одержують аерозолі. В природі при конденсації водяних парів утворюються туман і хмари.

Одним із різновидів способу фізичної конденсації є зручний спосіб заміни розчинника. Він заснований на тому, що розчин речовини добавляють по трішки до рідини, яка добре змішується з розчинником, але в якій розчинена речовина настільки мало розчиняється, що виділяється у вигляді високодисперсної фази. Наприклад, золі сірки, каніфолі одержують вливанням спиртових розчинів цих речовин в воду.

Хімічна конденсація. У випадку хімічної конденсації нова фаза виникає при протіканні хімічних реакцій, які приводять до утворення нерозчинних в даному середовищі речовин. Практично всі типи хімічних реакцій можуть бути використані для одержання колоїдних систем.

Колоїдні розчини утворюються, коли швидкість утворення зародків набагато більша швидкості їх росту, тобто v_1, v_2 . Для забезпечення стійкості колоїдних систем потрібна наявність стабілізаторів (продуктів реакції, електролітів, ПАВ, ВМС).

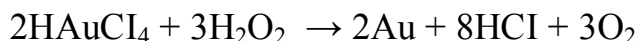
Для різних хімічних реакцій, які використовуються при одержанні золей, оптимальні умови утворення і росту кристалів підбирають дослідним шляхом.

Для одержання золей потрібно, щоб концентрація речовини в розчині перевищувала розчинність, тобто розчин повинен бути пересиченим. Ці умови являються загальними і для одержання високодисперсного золя і для одержання звичайного осаду. Але в першому випадку потрібно дотримання особливих умов, коли одночасно утворюється велика кількість зародків. Як правило, високодисперсні золі отримують внесенням в розбавлений розчин одного з реактивів невеликої кількості концентрованого розчину іншого реактиву при інтенсивному перемішуванні. За такою методикою утворені зародки твердої фази швидко зупиняють ріст, так як розбавлений розчин скоро вичерпується.

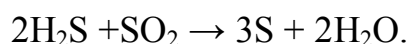
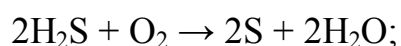
Процеси утворення дисперсних систем різної дисперсності і концентрації в результаті хімічних реакцій широко розповсюджені в природі

і використовуються в різних областях технології. Нижче наведені деякі приклади одержання дисперсних систем при різних хімічних реакціях.

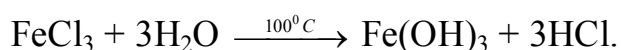
1. *Редокс-реакції*. Відновні реакції лежать в основі багаточисельних методів одержання золей золота і срібла.



Окисні реакції широко розповсюджені в природі (в земній корі). Це пов'язано з тим, що при піднятті магматичних розплавів і відокремлених від них газів, флюїдних фаз і підземних вод всі рухомі фази проходять з зони відновлених процесів на великій глибині до зон окисних реакцій поблизу поверхні. Ілюстрацією такого виду процесів являється утворення золя сірки при взаємодії сірководню, який розчинений в гідротермальних водах, з окисниками:



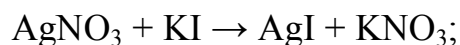
2. *Реакції гідролізу* широко розповсюджені для одержання гідрозолей гідроксидів металів:



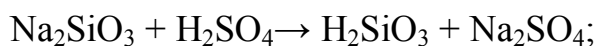
Для очистки стічних вод від механічних домішок використовують гідроксид алюмінію, який одержують гідролізом алюміній сульфату. Висока питома поверхня колоїдних гідроксидів, які утворюються при гідролізі, дозволяє ефективно адсорбувати домішки – молекули ПАР і іони важких металів.

3. *Реакції обміну*:

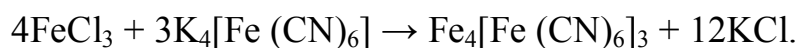
а) утворення малорозчинних солей (одержання гідро золю йодиду срібла):



б) утворення малорозчинних кислот (одержання гідрозолу полікремнієвої кислоти):

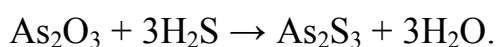


в) утворення нерозчинних комплексів (одержання гідрозолу берлінської лазурі):



У цьому випадку формула продукту реакції – берлінської лазурі - записана досить умовно, бо у залежності від умов проведення цієї реакції тверда фаза містить також більшу або меншу кількість іонів калію і може утворюватися сполука $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Аналогічні рівняння можна записати для реакцій утворення $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

г) одержання гідрозолу сульфиду арсену:



При одержанні золів методом хімічної конденсації потрібно віддавати перевагу реакціям, при яких одночасно з малорозчинною сполукою утворюються речовини, які являються неелектролітами або слабкими електролітами. Це сприяє одержанню більш стабільних золей, так як в системі не утворюються зайві електроліти, які астабілізують золь.

2.5 Поверхневі явища. поняття про поверхнево-активні речовини.

Поверхнева активність

Поверхневі явища – це фізико-хімічні явища, які обумовлені особливими властивостями поверхневого шару по зрівнянню з об'ємним.

Поверхнева енергія може перетворюватися в енергію Гіббса, в теплоту, механічну, хімічну, електричну енергії.

Поверхневий натяг залежить від природи і концентрації речовин, від тиску, температури, природи граничних середовищ. З підвищенням тиску та температури поверхневий натяг зменшується. Залежність поверхневого натягу від концентрації розчину при $T = \text{const}$ називають ізотермою поверхневого натягу (рис. 2.5.1).

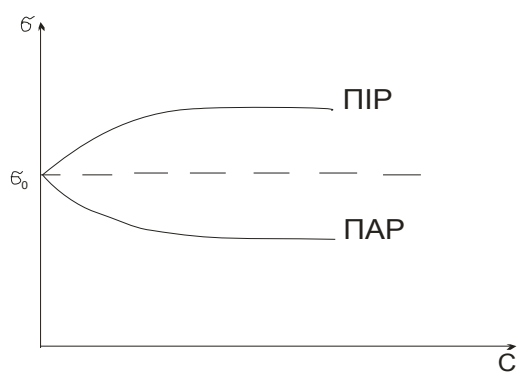


Рисунок 2.5.1 – Залежність поверхневого натягу від концентрації розчину

Різні речовини по-різному впливають на поверхневий натяг розчинника. Речовини, що призводять до сильного зниження поверхневого натягу розчинів, називаються поверхнево – активними речовинами (ПАР), що підвищують поверхневий натяг розчинів – поверхнево-інактивними речовинами (ПІР). Для ПАР $\frac{d\gamma}{dc} < 0$, для ПІР $\frac{d\gamma}{dc} \geq 0$

Здатність речовини зменшувати поверхневий натяг називають поверхневою активністю. До ПАР відносять органічні сполуки з несиметричною будовою молекули, які складаються з двох частин: полярної групи і неполярного вуглеводневого радикала. Полярними групами можуть бути такі атомні угруповання як – COOH, - OH, - NO₂, - CHO та інші.

Полярна група має великий дипольний момент і добре гідратована в розчині. Це зумовлює високу спорідненість ПАР до води. Вуглеводневий або гідрофобний радикал є чинником низької розчинності ПАР у воді. Цей радикал виштовхується із води. Молекули, до складу яких входять гідрофобна і гідрофільна групи, називаються дифільними. Схематично молекули ПАР зображують так

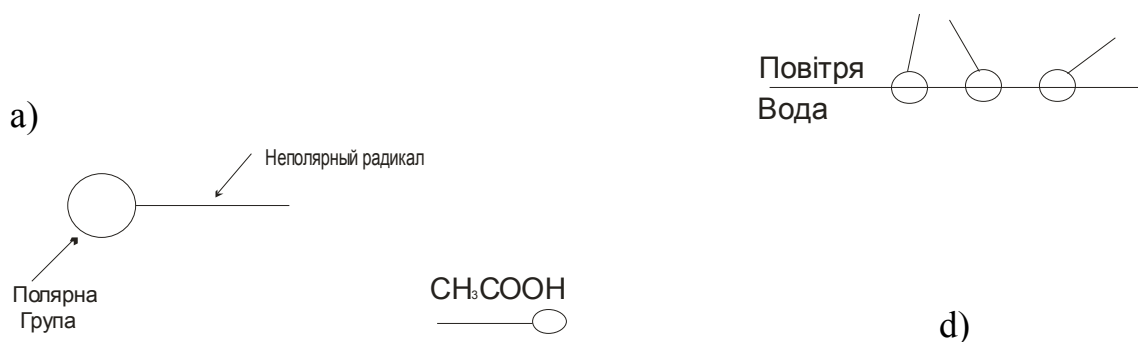


Рисунок 2.5.2 – Схема молекули ПАР(a); Схема молекули ПАР На межі поділу фаз вода – повітря (d).

На межі поділу фаз вода – повітря такі молекули будуть орієнтовані (рис. 2.5.2).

Причиною такої орієнтації є те, що молекулярні взаємодії між молекулами ПАР є значно сильнішими, ніж між молекулами ПАР та розчинника. Залежність поверхневого натягу від концентрації дає рівняння Шишковського:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac)$$

де B , A – стала

σ , σ_0 – поверхневий натяг розчину і розчинника;

C – концентрація ПАР.

2.6 Адсорбція

Кількісною мірою здатності ПАР зменшувати поверхневий натяг на межі поділу фаз є поверхнева активність $G = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)$.

Це дуже важлива адсорбційна характеристика речовин, яка залежить головним чином від хімічної структури речовини. Вона тим вище, чим сильніше виражена полярна асиметрія молекули. Вплив неполярної частини молекули ПАР на поверхневу активність проявляється найбільш закономірно в гомологічних рядах. Як встановили Дюкло та Траубе в рядах насичених жирних кислот і спиртів при додаванні однієї етильної групи – CH_2 до молекули ПАР поверхнева активність збільшується в 3 – 3,5 рази.

Поверхнева активність визначається за рівнянням:

$$G = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right).$$

де $\frac{d\sigma}{dc}$ - похідна залежності поверхневого натягу від концентрації при наближенні концентрації до 0, або дотична до кривої $\sigma = f(c)$ при $C \rightarrow 0$.

Характеристика адсорбентів

Промислові адсорбенти представляють собою пористі тверді тіла, які мають велику питому поверхню, тобто величину поверхні, яка приходить на одиницю маси ($\text{м}^2/\text{г}$) або на одиницю об'єму ($\text{м}^2/\text{м}^3$) адсорбента. В більшій їх частині міститься велика кількість пустот (пор), які забезпечують характерні властивості твердих адсорбентів. Простір твердої фази, в якій містяться пори, називаються матрицею або скелетом.

Розрізняють наступні види пор :

- 1) циліндричні;
- 2) конічні;
- 3) пляшкові;
- 4) наскрізні (або циліндричні з двома відкритими кінцями).

В залежності від розміру пор розрізняють макропори, перехідні або мезопори та мікропори.

В залежності від розміру пор від того чи іншого виду пор адсорбенти діляться на: макропористі, перехідно пористі, мікропористі.

Макропористі тіла мають пори радіусом більше 100-2-нм, питома поверхня знаходиться в межах від 0,5 до 2 $\text{м}^2/\text{г}$. Для макропористих адсорбентів використовується узагальнена теорія Ленгмюра.

Перехідно пористі тіла (або капілярно-пористі, мезопористі) мають пори радіусом від 1,5 до 100–200 нм ,їх питома поверхня складає від 10 до 500 $\text{м}^2/\text{г}$. На стінках цих пор при малих тисках проходить полімолекулярна адсорбція, яка із збільшенням тиску закінчується капілярною конденсацією. Це є силікагелі, алюмогелі, алюмосилікагелі.

Мікропористі тіла мають пори, які сумірні з розмірами адсорбованих молекул – радіуси пор лежать в межах 0,5–1,5 нм, питома поверхня 500–1000 $\text{м}^2/\text{г}$ і вище. До таких тіл використовується адсорбційна теорія об'ємного заповнення пор.

Непористі адсорбенти, які одержують в результаті хімічних реакцій в розчині і послідовним висадженням, а також шляхом подрібнення твердих тіл, володіють невеликою питомою поверхнею ($1\text{--}10\text{ м}^2/\text{г}$).

Велика питома поверхня адсорбентів зумовлює великі швидкості адсорбції при малих концентраціях речовин в вихідних сумішах і навіть практично їх повне поглинання, що трудно здійснити іншими технологічними методами.

Адсорбенти характеризуються ще густиною, пористістю, еквівалентним діаметром гранул, механічною міцністю та ін.

Пористість – одна із основних характеристик адсорбентів – це відношення об'єму пор $V_{\text{п}}$ до загального об'єму тіла $V_{\text{заг}}$.

Розглянемо різні адсорбенти.

Активоване вугілля одержують промисловим способом з різних видів органічної сировини (деревини, буре та камінне вугілля, антрацит, торф, шкарлупа горіхів та інш.) методом термічної обробки без доступу повітря для видалення летючих речовин (одержується крупно пориста структура вугілля), а потім проводять активацію (збільшення питомої поверхні): 1) окисненням газом або паром (O_2, CO_2) при температурі $850\text{--}900^\circ\text{C}$; 2) або обробкою хімічними реагентами (карбонати, сульфати, хлориди, нітрати) при температурах до 600°C . Наприклад: для одержання активованого вугілля з тирси їх просочують ZnCl_2 , потім нагрівають без доступу повітря при $550\text{--}700^\circ\text{C}$, після чого ретельно очищають від ZnCl_2 .

Зовнішньо активоване вугілля представляє собою зерна неправильної форми розміром $1\text{--}7\text{ мм}$ або циліндри діаметром $2\text{--}3\text{ мм}$ і висотою $4\text{--}6\text{ мм}$. Для розділення рідких середовищ активоване вугілля використовується у вигляді мілко дисперсного порошка з діаметром часток не більше $0,15\text{ мм}$.

По призначенню активоване вугілля ділиться на: *газове* (для адсорбції погано поглинаючих газів і парів), *рекупераційні* (для адсорбції парів і їх сумішей з газами) і *контактні* (каталізатори хімічних реакцій). Перші два види мають мікропористу структуру, останній мезопористу. Активоване

вугілля гідрофобне, активно поглинає пари органічних речовин і води. Вони використовуються в засобах захисту для адсорбції ОВ (таких як зарін, заман) в фільтруючих протигазах. В промисловості активоване вугілля використовується для очистки різних видів викидів, для очистки води, спирту, для внутрішнього використання людиною (карболен, активоване вугілля). Недоліки – незначна механічна міцність та горючість. В повітрі воно займається при температурі близько 300°C , вугільний пил – 200°C , а при концентраціях $17\text{--}24\text{ г/м}^3$ утворює з киснем вибухову суміш.

З мінеральних адсорбентів найбільше використання набули силікагель, алюмогелі і цеоліти.

Силікагель – гідратований гель кремнієвої кислоти ($\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), одержують з гідрозоля кремнієвої кислоти, з подальшою коагуляцією та сушкою. В результаті цих операцій частки зростаються з утворенням твердого каркасу. Його скелет складається із зв'язаних одного з одним дуже малих шароподібних часток SiO_2 . Силікагель характеризується рівномірним розподілом пор розмірами $1\text{--}5\text{ нм}$. Адсорбційні властивості силікагелів визначаються їх пористою структурою і природою поверхні. Присутність гідроксогруп ($-\text{OH}$) на поверхні надає силікагелю добрі адсорбційні властивості до парів води. Він використовується для поглинання парів органічних речовин, газів, вологи.

Алюмогелі – суміші нормального гідроксиду алюмінію і його полігідратів ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$), мають пори діаметром $1\text{--}3\text{ нм}$, питома поверхня – $200\text{--}400\text{ м}^2/\text{г}$. Використовуються як осушувачі і поглиначі деяких речовин (адсорбційна сушка газів від вологи, адсорбційна очистка масел від кислот, консервація приладів і обладнання), як адсорбенти в хроматографії, як каталізатори.

Цеоліти – алюмосилікати загальної формули $\text{Me}_{2n}\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Me – катіон лужного металу, його валентність) – природні і синтетичні. Відомо декілька типів природних цеолітів – содаліт, модерніт, югаваліт, бікітаїт, полінгіт, шабазіт і та ін. Цеоліти володіють строго регулярною

кристалічною структурою пор, їх ще називають молекулярними ситами. Цеоліти займають особливе місце серед адсорбентів, їх особливість в тому, що адсорбційні площини з'єднані між собою вікнами відповідного розміру, які пропускають молекули тільки меншого розміру і затримують більш крупніші. Завдяки цій здібності цеоліти використовуються для розділення сумішей, які складаються з молекул різних розмірів і тому одержали назву молекулярних сит. Цеоліти жадно поглинають воду, при нагріванні вода з них випаровується, з цим пов'язана і їх назва –цеоліти (киплячий камінь, цео – кипіти, літос – камінь).

Синтетичні цеоліти мають будову і геометричну структуру, як правило, аналогічну природним. Промисловість випускає декілька типів цеолітів: КА, NaA, CaA, CaX, NaX. Хімічна формула цеоліту NaA: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. В склад елементарної ячейки входить одна велика і одна мала площини. Велика площина має практично сферичну форму діаметром $11,5 \text{ \AA}$. Діаметр вхідного вікна цеоліту складає 3 \AA . Цеоліти типу X, на відміну від цеоліту типу A, мають більш широкі вхідні вікна і тому адсорбують більшість компонентів складних сумішей: вуглеводні, органічні сірко,азото, оксигено-вмісні сполуки та інш. Кожний тип целіту в залежності від лужного металу має свій постійний розмір вхідного вікна в адсорбційну площину.

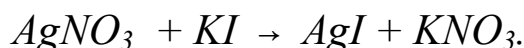
2.7 Будова міцел ліюфобних золів

Згідно з загально прийнятою міцелярною теорією будови колоїдних розчинів золь складається з 2-х частин: міцел і інтерміцелярної рідини.

Міцела – структурна колоїдна одиниця, тобто частка дисперсної фази, обгорнута ПЕШ.

Інтерміцелярною рідиною називають дисперсійне середовище, яке розділяє міцели, в якому розчинені електроліти, неелектроліти, ПАР, які стабілізують колоїдну систему.

Розглянемо будову міцели на прикладі AgI, одержаному в реакції



Основою колоїдної частки являється електронейтральний агрегат, який складається з декількох сотень або тисяч атомів, представляє собою кристали малорозчиненої сполуки (в нашому випадку m пар іонів Ag^+ і I^-).

На поверхні агрегата адсорбуються потенціалвизначальні іони (I^-), (їх кількість n). Формування шару потенціал визначальних іонів підпорядковується правилу Панета – Фаянса – Гана – це іони, які входять в склад кристалічної решітки або ізоморфні їм. ПВІ визначають потенціал і заряд поверхні. Агрегат разом з ПВІ називається *ядром* колоїдної частки.

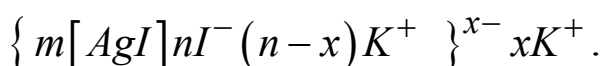
Під дією електростатичних сил до ядра притягується n іонів протилежного знаку – протиіони, які компенсують заряд ядра.

Частина протиіонів (n-x) створює адсорбційний шар, або шар Штерна. (Тут різко падає потенціал від ψ_0 до ψ_δ , і тут є диполі води).

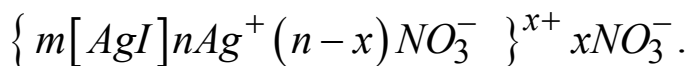
Ядро колоїдної частки разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою* (вона має заряд).

Решта протиіонів (які нейтралізують заряд поверхні), які слабкіше зв'язані з ядром, знаходяться в дифузній частині ПЕШ. (за поверхнею ковзання). Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ і називається *міцелою*.

Структуру міцели можна зобразити у вигляді формули:



Якщо золь AgI одержаний в умовах надлишку іонів Ag^+ (якщо розчин KI додавали до розчину $AgNO_3$ тієї ж концентрації), то формула міцели запишеться інакше:



←—→ агрегат

←— ядро —→

← частинка (гранула) →

←———— міцела —————→

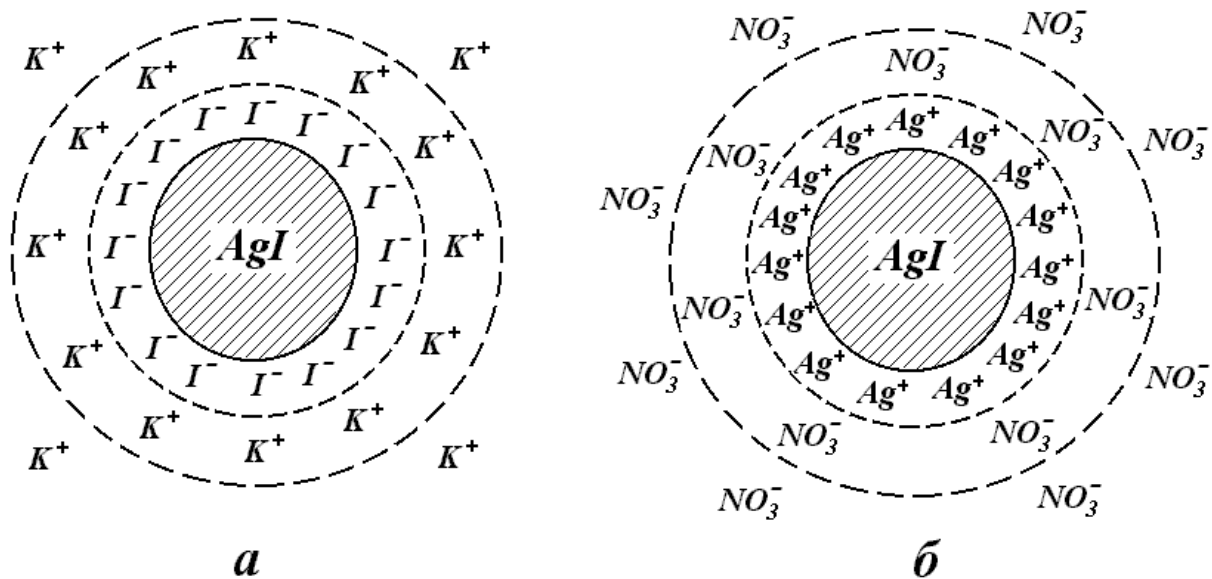
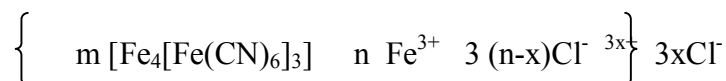
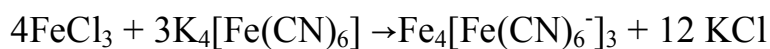


Рисунок 2.6.1 – Схема будови колоїдної міцели золю йодиду срібла

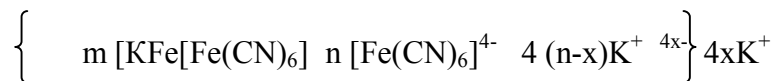
а) при надлишку KI ; б) при надлишку $AgNO_3$

Приклади міцел:

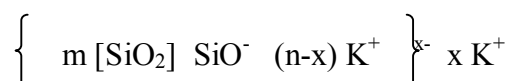
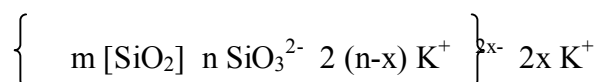
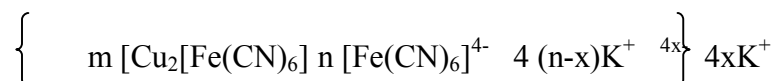
Гідрозоль берлінської лазурі:



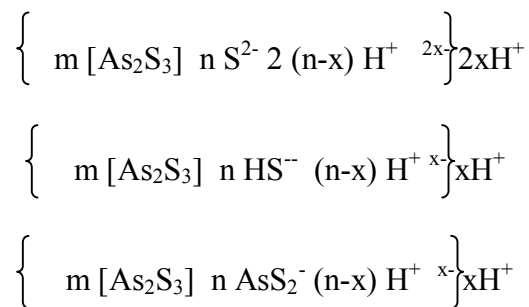
За деякими даними в склад агрегату можуть входити іони калію:



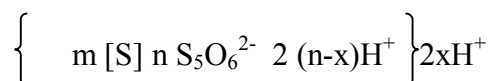
Золь гексацианоферату міді:



Іноді буває точно відомо, які іони являються потенціалвизначаючими, і передбачається декілька варіантів, наприклад:



До числа гідрозолів, склад яких точно не відомий, відноситься і гідрозоль сірки. В певних умовах:



Хоча найбільш типовими ліюфобними гідрозолями являються дисперсні системи на основі малорозчинних в воді неорганічних сполук, існують і органічні ліюфобні системи (гідрозоль каніфолі). Склад таких золів часто точно не відомий.

2.8 Суспензії. Одержання, властивості, використання

Суспензії – дисперсні системи з твердою дисперсною фазою і рідким дисперсійним середовищем. Суспензії можуть переходити в порошок і назад.

В залежності від дисперсності твердої фази суспензії поділяють на: грубі – діаметр часток $\gg 100$ мкм; тонкі – 0,25–100 мкм; муті – 0,5–100 нм. Іноді в цю класифікацію включають золі – 1–100 нм.

Концентровані суспензії називають пастами, пульпами (суміш тонко подрібненої копалини (1–0,5 мкм) у воді), шламами (зависі (10–40 мм) мілких класів копалин в воді), шлікерами (тістоподібна маса з суміші силікатів з водою).

Суспензіями являються глинисті і вапняні розчини, барвники, фарби та ін.

Явища дифузії і осмосу не характерні для суспензій, проходження світла крізь суспензії не викликає опалесценції, а проявляється у вигляді мутності, так як світлові промені переломлюються і відбиваються частинками суспензії, а не розсіюються.

Частинки суспензій у водному середовищі несуть електричний заряд і мають ПЕШ, здатні сольватуватися. Тому суспензії, подібно золям, можуть бути агрегативно стійкими або стабілізованими. Стабілізацію суспензій можна проводити полімерами. При цьому не тільки підвищується агрегативна стійкість, але і сповільнюється седиментація, так як підвищується в'язкість дисперсійного середовища.

Окрім сильно вираженої седиментації для суспензій характерні такі процеси, як флотація, фільтрація і кольматація.

Фільтрація суспензій визначається дисперсністю та ступенем агрегації часток, а також утворенням коагуляційної структури і здатністю її до самозагустіння у фільтруючому осаді. Тому фільтрація є складним фізико-хімічним процесом, на який впливають всі фактори, що керують агрегацією часток та розвитком коагуляційних структур. Не менш складний процес кольматації, що використовується для зменшення водопровідності гідротехнічних споруд з ґрунтів – дамб, гребель, плотин і та ін., шляхом «вмивання» в них високодисперсних глин чи мулу, частинки яких проникають в пори ґрунту і закупорюють їх.

Емульсії одержання, властивості, використання

Емульсії це дисперсні системи, що характеризуються межею розподілу рідина-рідина і утворюються двома не змішуваними або обмежено змішуваними рідинами.

Емульсії отримують в основному диспергаційними методами, тобто механічним диспергуванням дисперсної фази в дисперсійному середовищі в присутності відповідного емульгатора. Для цього емульгуючу рідину сильно перемішують, струшують або піддають вібраційній дії. Використовують спеціальні емульгатори, мішалки, колоїдні млини. В останній час для емульгування застосовують ультразвук. Іноді отримані грубі емульсії піддають додатковій гомогенізації в спеціальних гомогенізаторах різних конструкцій. Найчастіше як гомогенізатори застосовують пристрої, в яких додаткове диспергування крапель грубої емульсії досягається протискуванням її через малі отвори під високим тиском.

Дисперсність емульсій змінюється в широких межах упритул до істинно-колоїдних ($d < 100$ нм) і до видимих не озброєним оком.

Емульсії класифікують: 1) прямі (І роду), позначають м/в – полярне дисперсійне середовище (вода) і неполярна дисперсна фаза (масло); 2) зворотні (ІІ роду), відповідно позначають в/м.

Для визначення типу емульсій існує ряд методів:

1. Розведення або змішування певного об'єму або порції емульсії з водою чи маслом. Якщо спостерігається змішування крапель з водою – емульсія пряма.

2. Вибіркове забарвлення однієї з фаз емульсії. Водорозчинний барвник (метиленова синь) забарвлює водну фазу, а жиророзчинні барвники (типу судан ІІІ) – масло. При спостереженні в мікроскоп легко встановити тип емульсії.

3. За виміром електропровідності. Високі значення електричної провідності вказують на прямий тип емульсії.

4. За змочуванням гідрофобної поверхні.

В залежності від концентрації дисперсної фази емульсії поділяють на 3 групи:

1) розведені – з концентрацією дисперсної фази не більше 0,1% від об'єму емульсії;

2) концентровані – з концентрацією дисперсної фази від 0,1–74% від об'єму емульсії 74% – ця максимальна концентрація відповідає щільній упаковці сферичних крапель однакового розміру при відсутності їх деформування. В концентрованих емульсіях краплі постійно знаходяться в контакті і тому вони стійкі тільки в присутності емульгатора;

3) висококонцентровані – з концентрацією дисперсної фази більше 74 % від об'єму емульсії.

Емульсії, що містять 95% вуглеводнів, мають властивості гелів, їх можна різати ножем. У високо концентрованих емульсіях рух крапель майже відсутній, вони істотно деформовані, а дисперсійне середовище набуває вид тонких прошарків – емульсійних плівок.

Для емульсій характерна коалесценція крапель, тобто їх мимовільне зливання. Щоб одержати високодисперсні і стійкі емульсії, в систему додають стабілізатори, які в даному випадку називаються *емульгаторами*, в якості яких використовують звичайні і високомолекулярні ПАР (солі, амінопохідні жирних кислот, окси – і сульфоспирти та інше), а також синтетичні і природні ВМС (полівініловий спирт, поліоксиетилен, білки: козеїн, желатин, крохмаль та ін.). Емульгатор адсорбується на міжфазній межі, знижуючи при цьому вільну поверхневу енергію.

Емульгатори – це розчинні ПАР і ВМС або нерозчинні порошкоподібні речовини, додавання яких до емульсій робить їх стійкими.

Механізм стабілізуючої дії емульгаторів різний, однак є деякі закономірності, які характеризуються правилом Банкрофта: *гідрофільні емульгатори (ПАР, краще розчиняються у воді, ніж в маслі і порошки, які змочуються водою) стабілізують прямі емульсії типу м/в; гідрофобні*

емульгатори, краще розчинні в маслі, ніж у воді, стабілізують зворотні емульсії типу в/м.

Таким чином, згідно правила Банкрофта, молекули або частинки емульгатора повинні розташовуватись переважно з боку дисперсійного середовища, тобто головним чином на зовнішній поверхні крапель емульсії. Ліофільні порошки (крейда, глини, гіпс) стабілізують прямі емульсії м/в. Ліофобні порошки (графіт, сажа, вугілля, каніфоль) стабілізують зворотні емульсії в/м. Ефективній емульгуючій дії відповідає відповідна дисперсність порошку.

Ефективність будь-якого емульгатора оцінюють по двом основним показникам: по стійкості емульсії, стабілізованій даним емульгатором і по максимальній кількості емульсії, яка може бути стабілізована відповідною порцією емульгатора.

Емульгуюча здатність порошків значно менше, ніж розчинних емульгаторів, і пояснюється в основному утворенням структурно-механічного бар'єру, який огорожує краплі від зливання.

Розчинні емульгатори підрозділяють на низькомолекулярні і високомолекулярні ПАР.

Найбільшою емульгуючою дією володіють і низькомолекулярні ПАР з числом атомів вуглецю в ланцюзі від 12 до 18 і сильною полярною групою, частіше всього іоногенною. Найбільш висока емульгуюча здатність проявляється у гомологів з 14–16 атомами вуглецю.

Вибір емульгатора можна проводити опираючись на його гідрофільно-ліпофільному балансі (ГЛБ). Молекули ПАР, для яких $N_{\text{ГЛБ}} = 10 - 18$, мають сильні гідрофільні властивості і стабілізують прямі емульсії (мила лужних металів, алкілсульфати, алкілсульфонати і т.ін.). Якщо $N_{\text{ГЛБ}} = 3-8$, то у молекул ПАР превалюють гідрофобні властивості (мила лужноземельних і полівалентних металів). Такі ПАР використовують для одержання обернених емульсій.

Високомолекулярні ПАР (желатин, сапоніни, полівінілові спирти) являються ефективними стабілізаторами емульсій. Ці емульгатори також підкоряються правилу Банкрота, але структура захисних шарів відрізняється від такої для низькомолекулярних ПАР.

Обернення фаз емульсії називають перехід емульсії прямого типу в емульсію оберненого типу і навпаки.

Обернення фаз емульсій можна викликати не вводячи другий емульгатор, або змінивши хімічну природу уже існуючого. Наприклад, якщо пряма емульсія, стабілізована олеатом натрію, руйнується, а потім переходить в емульсію оберненого типу при добавці розчину CaCl_2 за схемою:



То типовий емульгатор для емульсії прямого типу (Na-мило) перетворюється в емульгатор для емульсій оберненого типу (Ca-мило). Утворення кальцієвої солі органічної кислоти, нерозчинної у воді, а розчинної в маслі, стабілізує емульсію в/м. На рис.1 зображено обернення фаз емульсій.

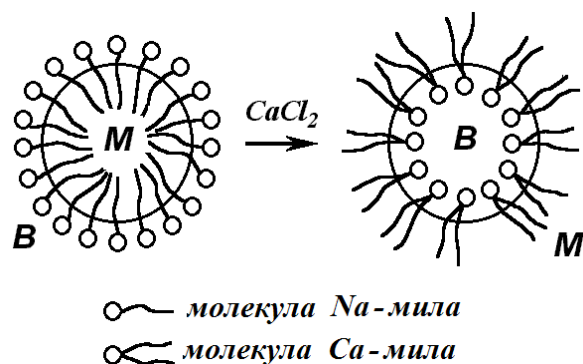


Рисунок 2.8.1 – Обернення фаз емульсій

Емульсії широко поширені в природі. До них відноситься молоко, вершки та яєчний жовток, молочні соки рослин, сира нафта. До емульсій відносяться слідує продукти споживання як: майонез, маргарин, кисляк, вершкове масло, соуси та ін. Ліки часто є емульсіями. Емульсії широко використовуються в харчовій промисловості, в миловарінні, в

нафтопереробній промисловості. При отриманні асфальтових сумішей, переробці натурального каучуку, виробництві кінофотоматеріалів, виготовленні консистентних мастил та охолоджуючих рідин, що використовуються при обробці металів, а також в ряді інших технологічних процесів.

2.9 Піни одержання, властивості використання

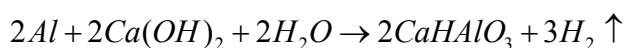
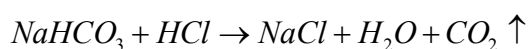
Піни – це зв’язанодисперсні концентровані системи, які складаються із газоподібної дисперсної фази і рідкого або твердого дисперсійного середовища.

Газові емульсії (низькоконцентровані піни) – це системи з малим вмістом бульбашок в рідині (вкрай нестійкі).

Піни – концентровані дисперсні системи типу г/р (г/т). Вони можуть бути отримані як диспергаційними, так і конденсаційними методами. Піна одержується при барботажі газу в рідину з вузького отвору, при механічному перемішуванні газу з рідиною. Це можна спостерігати при флотації, пранні та інших процесах. Диспергування інтенсифікується введенням різних добавок, розчинних у рідкому дисперсійному середовищі. При диспергуванні, яке супроводжується перемішуванням, барботажем з одночасним нагріванням, спінюються розчини, що містять білки, амінокислоти, вуглеводні, жири та вітаміни.

Конденсаційний метод одержання пін оснований на пересиченні розчину газом. До цього методу належить одержання пін внаслідок хімічної реакції та мікробіологічних процесах, що супроводжуються виділенням газу.

Прикладом конденсаційного методу являється утворення піни при користуванні вогнегасником, в газованих напоях, насичених CO₂. В цих системах бульбашки газів утворюються у вигляді нової фази в результаті хімічної реакції або виділення розчиненого газу при підвищенні температури або зменшення тиску.



Перша реакція лежить в основі роботи хімічних вогнегасників, друга – виготовлення пінобетону.

В процесі бродіння тіста, котре відбувається за схемою молочнокислого бродіння, з глюкози окрім молочної та янтарної кислот утворюються гази ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$), які викликають піноутворення.

В піні бульбашки газу щільно притиснуті один до одного. Їх розміри можуть значно перевищувати розміри частинок суспензій, емульсій. Піни характеризуються дуже великою дисперсністю.

Піни майже завжди бувають трикомпонентними системами і складаються з індивідуальної речовини, газу і речовини стабілізатора-піноутворювача. Піноутворювачем має бути речовина, яка знижує міжфазне притягування на межі рідина-газ і забезпечує механічний захист поверхні.

В якості піноутворювачів використовують різні ПАР. Піноутворювачі поділяють на два типи:

1) першого роду (низькі спирти, кислоти), які знаходяться в об'ємі розчину і в адсорбційному шарі в молекулярному стані. Піни, які мають вміст цих ПАР, швидко розпадаються;

2) другого роду – мила, міцелярні розчини ПАР. Піни, що мають вміст цих ПАР, високостійкі, оскільки на поверхні утворюються міцні гелеподібні плівки.

Стабільність пін забезпечують структурно-механічні властивості адсорбційно-сольватних шарів і розклинувальний тиск.

Механізм утворення піни в полярній рідині ілюструє рис.2.9.1. При виході бульбашки із рідини в її плівці форміруються два шари орієнтованих молекул ПАР. Утворені адсорбційні шари на межі газ-рідина створюють умови, при яких із сторони дисперсійного середовища виникають подвійні електричні і сольватні шари. Ці шари і обумовлюють агрегативну стійкість пін.

Суть процесу піноутворення полягає в тому, що бульбашки газу, які оточені адсорбційним шаром із молекул ПАР, піднімаються до поверхні і зустрічають на ній плівку. Якщо плівка міцна, то бульбашки накопичуються на поверхні.

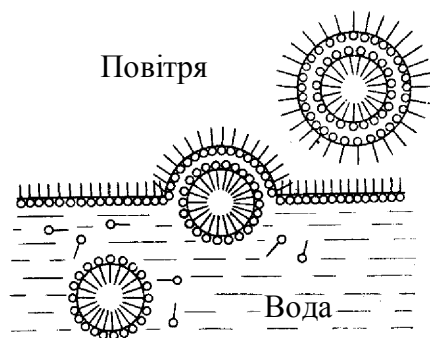


Рисунок 2.9.1 – Схема утворення піни

Піни утворюються в тому випадку, коли швидкість утворення і підходу бульбашок газу до поверхні рідини більше швидкості їх руйнування.

Молекули піноутворювача адсорбуються на межі розділу фаз таким чином, що їх гідрофобна частина направлена в сторону газової фази, а гідрофільна – в воду. Гідрофільна частина молекули гідратується водою, утворюючи гідратні шари відповідної товщини, які захищають бульбашки повітря від коалесценції. Товщина гідратних шарів складає частину товщини прошарків між бульбашками. Вода, яка заключена між бульбашками, починає стікати вниз – товщина прошарку зменшується до тих пір, доки гідратні шари двох поверхонь не будуть стикатися. Потім іде потоншення гідратних шарів, прошарок досягає такої товщини, при якій піна становиться нестійкою, що приводить до коалесценції бульбашок.

Однією з причин стійкості гідратних шарів – наявність розклинювального тиску в двохсторонніх плівках. Іншою можливою причиною стійкості таких шарів – ефект Марангоні, який полягає в наступному.

Розглянемо будову піни . Піна складається із комірок, які побудовані аналогічно бджолиним стільникам. В містах, де з'єднуються стінки бульбашок, утворюються потовщення, в яких рідина має дуже викривлену (угнуту) поверхню. Рідина в угнутих участках плівки знаходиться під гідростатичним тиском, пониженим в порівнянні з тиском в плоских участках на величину капілярного тиску i , отже, при виникненні піни виникає потік рідини з плоских участків в кути плівок. Потік рідини включає в себе і поверхневий шар, збагачений поверхнево-активним компонентом, який замінюється розчином із внутрішніх шарів рідини, менш багатих поверхнево-активним компонентом. Це приводить до збільшення поверхневого натягу (σ) на плоскій поверхні в порівнянні з угнутою частиною, тобто створюється градієнт σ , а також поверхневої концентрації ПАР між плоскою і викривленою поверхнею бульбашки. Виникає поверхнева протитечія рідини, яка підпитує плівку і мішає її подальшому потоншенню. Таким чином, витікання рідини із прошарку аналогічно протіканню її в капілярі; чим більш тонкою становиться плівка, тим повільніше проходить протікання рідини. Щоб вся рідина змогла витекти із шару між бульбашками, потрібний відповідний час.

Інша причина стабільності бульбашки може лежати в її еластичності. Походження її пояснюється наступним: люба деформація сферичної бульбашки призводить до збільшення її поверхні і, отже, до зменшення концентрації ПАР на поверхні і до збільшення σ . Тому деформований участок прагне повернутися до своєї вихідної форми і тим самим зменшити σ .

Руйнування піни може проходити за рахунок росту крупних бульбашок і зникнення малих. Цей процес пояснюється дифузією газу через плівку із більш мілких бульбашок в більш крупні і пов'язаний з різницею тисків в різних по величині бульбашок.

3 ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

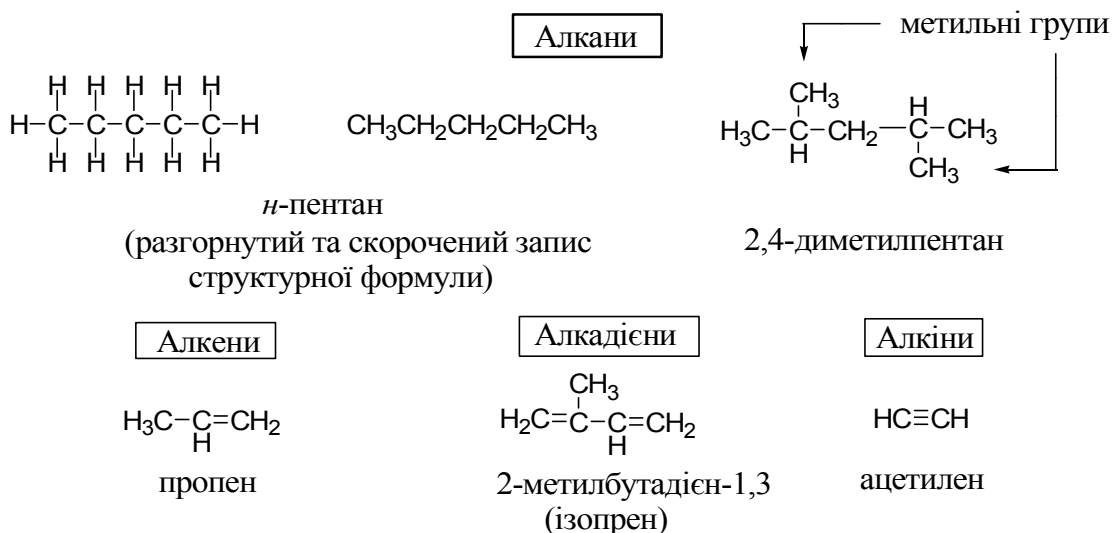
3.1 Загальна характеристика органічних сполук

Класифікація

Органічні сполуки класифікують з урахуванням будови карбонового скелету та наявних у молекулі функціональних груп.

В залежності від будови карбонового скелету органічні сполуки поділяють на *ациклічні* (з відкритим вуглецевим ланцюгом) та *циклічні* (з замкненим ланцюгом).

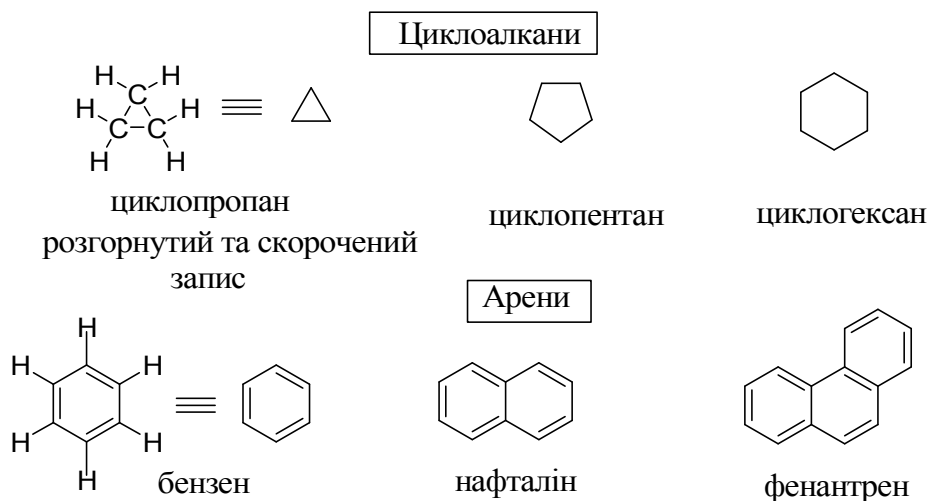
Найпростішими представниками ациклічних сполук є аліфатичні вуглеводні. *Аліфатичні вуглеводні* містять тільки атоми Карбону та Гідрогену, та можуть бути насиченими (алкани) та ненасиченими (алкени, алкадієни, алкіни).



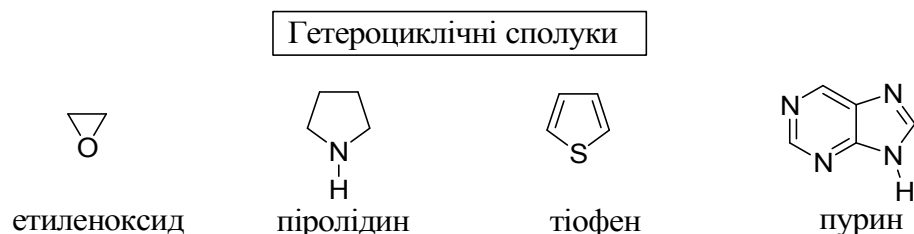
Карбоновий ланцюг може бути *нерозгалужений* (*n*-пентан) та *розгалужений* (2,4-диметилпентан, 2-метилбутадієн-1,3).

В залежності від природи атомів, які складають цикл, циклічні сполуки поділяють на карбоциклічні та гетероциклічні.

Карбоциклічні сполуки містять у циклі тільки атоми Карбону та поділяються на *аліфатичні* (насичені представники – циклоалкани) та *ароматичні* (арени).

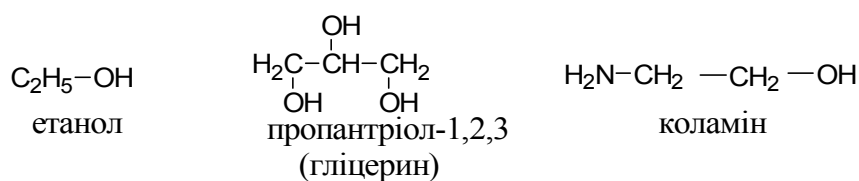


Гетероциклічні сполуки містять у циклі, окрім атомів Карбону, один або декілька атомів інших елементів – гетероатомів (Оксиген, Нітроген, Сульфур тощо).



У залежності від природи функціональних груп похідні вуглеводнів поділяють на *класи* (загальні формули та назви основних класів приведено у табл. 1.1).

Функціональна група – це атом або група атомів, які визначають належність сполуки до певного класу та відповідають за його хімічні властивості. Сполуки з однією функціональною групою в молекулі називають монофункціональними (наприклад, етанол), з декількома однаковими функціональними групами – поліфункціональними (гліцерин), з декількома різними функціональними групами – гетерофункціональними (коламін). До функціональних груп інколи відносять також подвійний та потрійний зв'язок.



Сполуки кожного класу складають гомологічний ряд. *Гомологічний ряд* – це група споріднених органічних сполук з однотипною структурою, кожний наступний член якого відрізняється від попереднього на гомологічну різницю (це метиленова група $-\text{CH}_2-$).

Таблиця 3.1 – Основні класи органічних сполук

Функціональна група	Назва класу	Загальна формула
$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$ ($-\text{Hal}$) галогени	Галогенопохідні	$\text{R}-\text{Hal}$
$-\text{OH}$ гідроксильна	Спирти, феноли	$\text{R}-\text{OH}$
$-\text{OR}$ алкоксильна	Прості ефіри (етери)	$\text{R}-\text{OR}$
$-\text{SH}$ тіольна	Тіоли (тіоспирти, меркаптани)	$\text{R}-\text{SH}$
$-\text{SR}$ алкілтіольна	Тіоефіри (сульфіди)	$\text{R}-\text{SR}$
$-\text{SO}_3\text{H}$ сульфо	Сульфонові кислоти (сульфокислоти)	$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$
$\left. \begin{array}{l} -\text{NH}_2 \\ \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{N}- \end{array} \right\}$ аміно	Первинні аміни Вторинні аміни Третинні аміни	$\text{R}-\text{NH}_2$ R_2NH R_3N
$-\text{NO}_2$ нітро	Нітросполуки	$\text{R}-\text{NO}_2$
$-\text{C}\equiv\text{N}$ ціано	Нітрили	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ карбонільна	Альдегіди	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
	Кетони	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ карбоксильна	Карбонові кислоти	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ алкоксикарбонільна	Складні ефіри (естери)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{OR} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ карбоксамідна	Аміди	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$

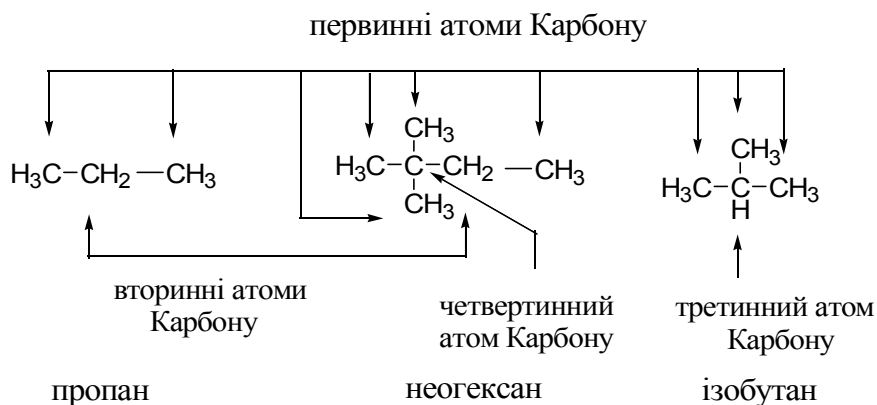
Номенклатура

Номенклатура представляє собою систему правил, які дозволяють надати однозначну назву кожній індивідуальній сполуці. На цей час загальноприйнятою є *систематична номенклатура* ІЮПАК (IUPAC – Міжнародна спілка теоретичної та прикладної хімії)¹. Однак в органічній хімії зберігаються і *тривіальні* назви, які використовувалися ще до того, як було встановлено будову речовини. В цих назвах, як правило, відображалися природні джерела, способи отримання тощо. Наприклад, лактозу (молочний цукор) було виділено з молока (від лат. lactum – молоко), пальмітинову кислоту – з пальмової олії, піровиноградну кислоту одержано при піролізі виноградної кислоти. Тривіальні назви особливо розповсюджені серед природних сполук – амінокислот, вуглеводів, алкалоїдів, стероїдів.

Для використання номенклатури ІЮПАК необхідно знати такі номенклатурні терміни:

- органічний радикал;
- родоначальна структура;
- характеристична група;
- замісник.

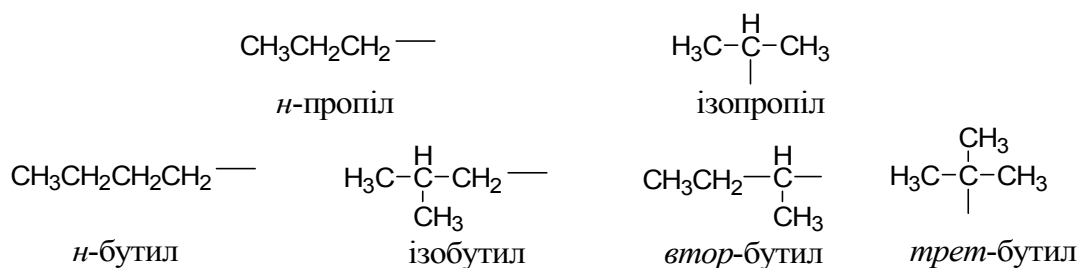
*Органічний радикал*² – це залишок молекули, з котрої вилучено один або декілька атомів Гідрогену, при цьому залишаються вільними одна або декілька валентностей. Назви одновалентних радикалів утворюють від назв відповідних алканів, замінюючи суфікс -ан на -іл (-ил). Атом Карбону, зв'язаний тільки з одним іншим атомом Карбону, називають *первинним*, з двома – *вторинним*, з трьома – *третинним*, з чотирма – *четвертинним*.



¹Номенклатурные правила ИЮПАК по химии/Пер. с англ.; Под ред. Л.А. Яновской. –М.: ВИНТИ, 1979. –Т. 2. –С. 197.

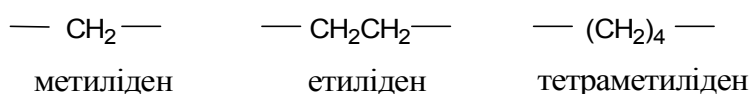
²Термін не слід плутати з терміном «вільний радикал», що характеризує атом чи групу атомів із неспареним електроном.

При відніманні атому Гідрогену від будь-якого з первинних атомів Карбону молекули пропану одержують радикал *н*-пропіл (буква *н* означає нормальний, тобто вільна валентність знаходиться на кінці неразгалуженого ланцюга). Префікс *втор* (вторинний) означає, що вільна валентність знаходиться у вторинного атома Карбону, префікс *трет* (третинний) – у третинного.



Розповсюдженими також є такі радикали, як вініл $\text{CH}_2=\text{CH—}$, аліл $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—}$, феніл $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$, бензіл $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—}$.

Назви двухвалентних радикалів із вільними валентностями на обох кінцях вуглецевого ланцюгу закінчуються на –ілен (іліден).



Радикали можуть бути утворені не тільки від вуглеводнів, а і від інших органічних сполук, наприклад, ацильні (ацили) – від карбонових кислот.

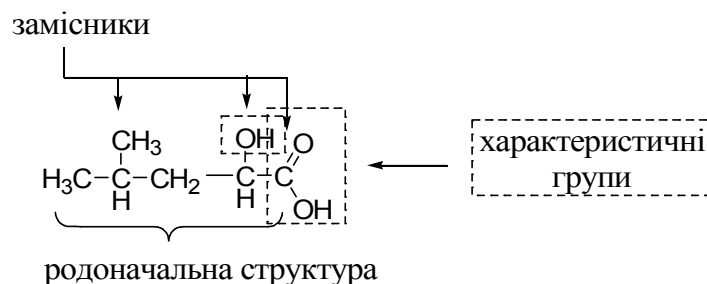


Родоначальна структура – хімічна структура, яка складає основу молекули сполуки, що називають. Наприклад, *головний ланцюг атомів Карбону* в ациклічних сполуках та *цикл* в карбоциклічних та гетероциклічних сполуках є родоначальною структурою.

Характеристична група – функціональна група, що зв'язана із родоначальною структурою або частково входить в її склад.

Замісник – будь-який інший атом або група атомів, що заміщують в вихідній сполуці атом Гідрогену. Таким чином, замісником може бути

будь-яка характеристична група або вуглеводневий радикал, що приєднані до родоначальної структури.



Найбільш широко використовуються два види номенклатури: замісникова та радикально-функціональна.

Замісникова номенклатура

В основі замісничкової номенклатури лежить вибір родоначальної структури. Назву будують як складне слово, що складається із кореня (назви родоначальної структури); суфіксів, які відображають ступень ненасиченості (наявність подвійних або потрійних зв'язків); префіксів, суфіксів і номерів, що позначають число, характер та місцезнаходження замісників.

Замісники поділяють на два типи: углеводневі радикали та характеристичні групи, що позначаються тільки префіксами (табл. 3.2); характеристичні групи, що позначаються як префіксами, так і суфіксами в залежності від старшинства (табл. 3.3).

Таблиця 3.2. Деякі характеристичні групи, що позначаються тільки префіксами

Клас сполук	Група	Префікс
Галогенопохідні	–F, –Cl, –Br, –I	Фторо-, хлоро-, бромो-, йодо-
Етери	–OR	Алкокси-
Сульфіді	–SR	Алкілтіо-
Нітросполуки	–NO ₂	Нітро-

Таблиця 3.3 – Порядок старшинства характеристичних груп*, що позначаються префіксами та суфіксами

Функціональна група**	Префікс	Суфікс
—(C)OON	—	-ова кислота
—COOH	карбокси-	-карбонова кислота
$\text{—SO}_3\text{H}$	сульфо-	-сульфонова кислота
— (C)\equiv N	—	-нітрил
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—(C)} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	оксо-	-аль
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	форміл-	-карбальдегід
$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{(C)=O} \\ / \end{array}$	оксо-	-он
—OH	гідрокси-	-ол
—SH	меркапто-	-тіол
—NH_2	аміно-	-амін

*Старшинство функціональних груп зменшується у стовпчику зверху донизу.

**Атом Карбону, заключений у дужки, входить до складу родоначальної структури.

Назву органічної сполуки за замісничовою номенклатурою складають таким чином.

1. Визначають старшу характеристичну групу (якщо вона присутня) та родоначальну структуру молекули. Головний ланцюг атомів Карбону в ациклічних сполуках вибирають згідно з наведеними нижче критеріями:

- максимальне число характеристичних груп, які позначаються як префіксами, так і суфіксами;
- максимальне число кратних зв'язків;
- максимальна довжина ланцюгу атомів Карбону;
- максимальне число характеристичних груп, які позначаються тільки префіксами.

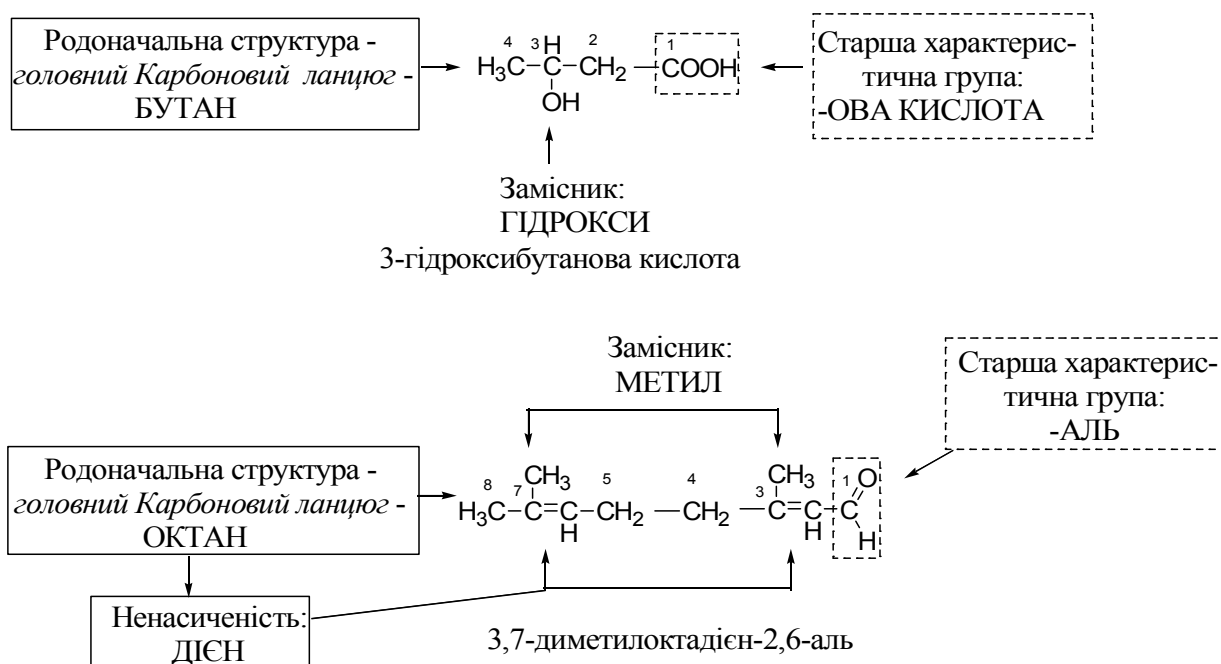
Кожний наступний критерій використовується в тому випадку, якщо попередній не призводить до однозначного висновку.

2. Нумерують атоми родоначальної структури таким чином, щоб найстарша характеристична група одержала найменший номер. Якщо це правило не дозволяє вибрати однозначно напрямок нумерації, то ланцюг (або цикл) нумерують так, щоб замісники одержали найменші номери. В гетероциклі початок нумерації визначає гетероатом.

3. Називають родоначальну структуру та позначають старшу характеристичну групу суфіксом. Ступень ненасиченості родоначальної структури відображають в її назві суфіксами: -ан (насичений вуглецевий скелет), -єн (при наявності подвійного зв'язку), -ін (при наявності потрійного зв'язку).

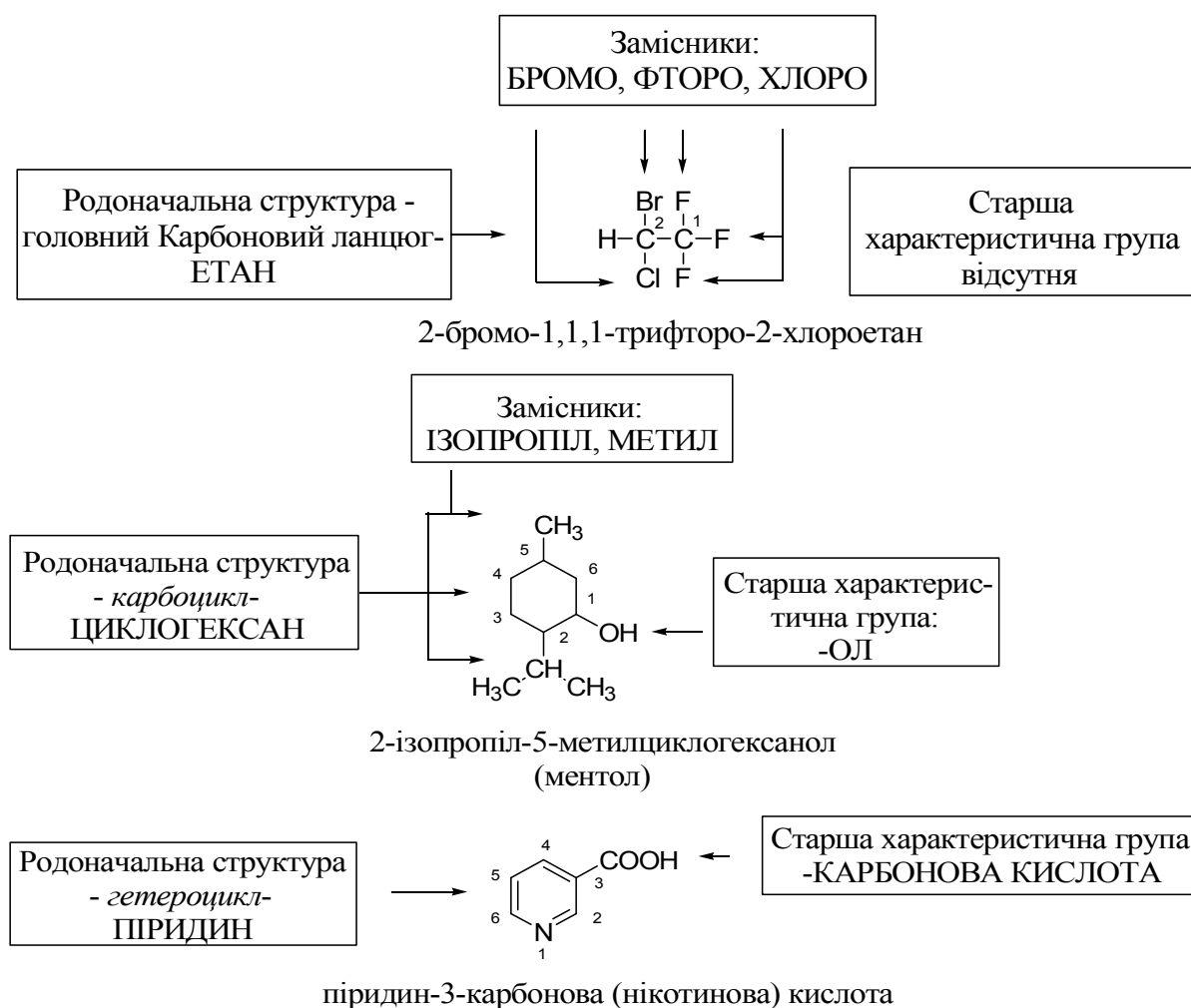
4. Називають замісники, які позначаються префіксами, в єдиному алфавітному порядку. Положення кожного замісника та кожного кратного зв'язку зазначають цифрами, що відповідають номеру атома Карбону, з яким зв'язаний замісник (кратному зв'язку надають найменший номер).

Нижче наведено декілька прикладів побудови назв сполук.



Після суфіксів -ова кислота або -аль можна не вказувати положення карбоксильної або альдегідної груп, тому що вони завжди знаходяться на початку ланцюгу.

При наявності у молекулі декількох однакових замісників при одному атомі Карбону цифра, що позначає положення замісника, повторюється в назві стільки разів, скільки є замісників, із додаванням відповідного множного префіксу.

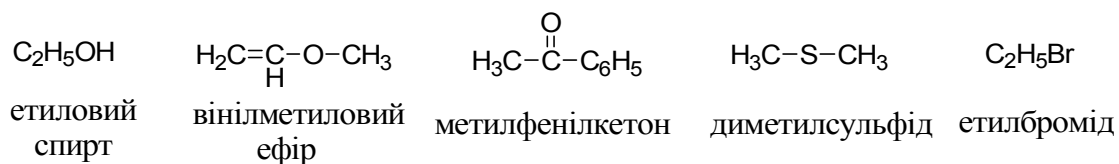


Радикально-функціональна номенклатура

Радикально-функціональна номенклатура найчастіше використовується для певних класів органічних сполук – спиртів, кетонів, етерів (простих ефірів) тощо.

Для сполук з однією характеристичною групою назву складають із назв вуглеводневих радикалів, а наявність характеристичної групи, на відміну від

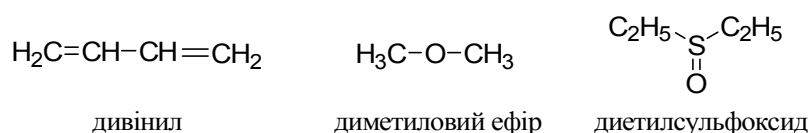
замісничкової номенклатури, відображають не суфіксом, а назвою відповідного класу сполук.



Таблиця 3.4 – Назви класів сполук, що використовуються в радикально-функціональній номенклатурі (в порядку зменшення старшинства)

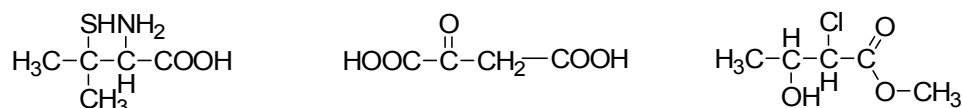
Характеристична група	Назва класу	Характеристична група	Назва класу
$-\text{CN}$	Ціанід	$-\text{O}-\text{OH}$	Гідроперекис
$>\text{C}=\text{O}$	Кетон	$-\text{O}-$	Ефір або оксид
$-\text{OH}$	Спирт	$-\text{S}-$, $>\text{S}=\text{O}$	Сульфід, сульфоксид
$-\text{SH}$	Гідросульфід	$-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$	Фторид, хлорид, бромід, йодид

В симетрично побудованих сполуках перед назвою відповідного радикалу додають префікс ди- (ді-).



Контрольні питання та вправи до розділу «Загальна характеристика органічних сполук»

1. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК сполуки: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$;



2. Напишіть структурні формули сполук: 4,4-диметилпентен-1; ізопропілацетилен; ацетилхлорид; дибутиловий ефір; *трет*-бутиламін; вініловий спирт; 4-бром-3,3-диметилпентаналь; *втор*-бутиловий спирт; 4-гідрокси-3-метоксибензальдегід.

3.2 Хімічний зв'язок та взаємний вплив атомів в органічних молекулах

Хімічні властивості органічних сполук обумовлені типом хімічних зв'язків, природою атомів, які зв'язані між собою та їх взаємним впливом у молекулі.

Електронна будова елементів-органогенів

Атомні орбіталі

Електрон одночасно виявляє властивості хвилі та частинки. Для описання його руху навколо ядра використовують хвильову функцію $\psi(x, y, z)$, де x, y, z – просторові координати. Квадрат модуля $|\psi|^2$ визначає ймовірність знаходження електрона в елементарному об'ємі, а функція описує орбіталь.

Частка атомного простору, в якому ймовірність знаходження електрона максимальна, називається *атомною орбіталлю* (АО).

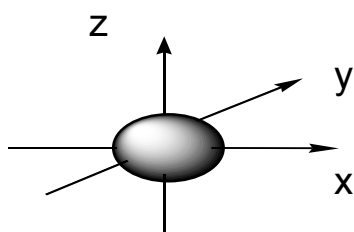


Рисунок 3.2.1 –
Атомна s-орбіталь

s-Орбіталь має сферичну форму (рис. 3.2.1), p-орбіталь має форму об'ємної вісімки (рис. 3.2.2). При заповненні АО електронами дотримуються 3 основних правила:

- принцип стійкості;
- принцип Паулі;
- правило Гунда.

У відповідності з принципом стійкості АО заповнюється електронами у порядку підвищення їх енергетичних рівней: $1s < 2s < 3s < 3p < 4s < 3d$, тобто спочатку заповнюються орбіталі з нижчою енергією.

Згідно *принципу Паулі* на одній АО може знаходитися не більше двох електронів з протилежними спінами.

Згідно *правилу Гунда* електрони розміщуються на АО таким чином, щоб зберігалось найбільше число електронів з паралельними спінами, тобто на АО з однаковою енергією електрони намагаються розташуватися поодиноці.

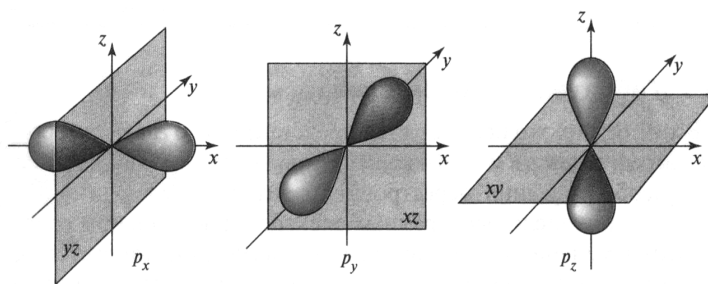


Рисунок 3.2.2 – Атомні p -орбіталі (показані вузлові площини)

Найважливіші органогени є переважно елементами другого (C, N, O) та третього (P, S, Cl) періодів Періодичної системи Д. І. Менделєєва. В хімічних перетвореннях беруть участь електрони зовнішнього електронного рівня – *валентні електрони*.

Гібридизація орбіталей

В хімії широко використовується уявлення про *гібридні орбіталі* атома Карбону та інших елементів. Поняття про гібридизацію як спосіб перебудови орбіталей необхідно у тих випадках, коли число неспарених електронів в основному стані менше, ніж число утворюваних атомом зв'язків. Постулюється, що різні атомні орбіталі, що мають близькі значення рівня енергії, взаємодіють між собою та утворюють гібридні орбіталі однакової форми. Гібридні орбіталі за рахунок більшого перекриття утворюють міцніші зв'язки порівняно з негібридизованими орбіталями.

В залежності від числа орбіталей, що вступили в гібридизацію, атом Карбону може знаходитися в одному з трьох станів гібридизації.

sp^3 -Гібридизація. В результаті sp^3 -гібридизації атом Карбону з основного стану $1s^2 2s^2 2p^2$ за рахунок переміщення електрону з $2s$ - на $2p$ -орбіталь переходить у збуджений стан $1s^2 2s^1 2p^3$. При змішуванні чотирьох валентних АО збудженого атома Карбону (однієї $2s$ - і трьох $2p$ -орбіталей) утворюється чотири рівноцінні sp^3 -гібридні орбіталі. Вони мають форму об'ємної вісімки, одна з лопастей якої значно більше від іншої. Внаслідок взаємного відштовхування sp^3 -гібридні АО спрямовані у просторі з центру до вершин тетраедру та кути між ними дорівнюють 109.5°

(найбільш вигідне розташування). Такий стан гібридизації характерний для атомів Карбону в насичених вуглеводнях, в алкільних радикалах та їх похідних відповідно.

sp^2 -Гібридизація. В результаті sp^2 -гібридизації за рахунок змішування однієї $2s$ - та двох $2p$ -орбіталей збудженого атома Карбону утворюються три рівноцінні sp^2 -гібридні орбіталі, які розташовані в одній площині під кутом 120° . Негібридизована $2p_z$ -АО знаходиться у перпендикулярній площині. Атом Карбону у стані sp^2 -гібридизації має електронну конфігурацію $1s^2(2sp^2)^32p^1$. Такий стан гібридизації атомів Карбону характерний для алкенів, а також для декількох функціональних груп (карбонільна, карбоксильна тощо).

sp -Гібридизація. В результаті sp -гібридизації за рахунок змішування однієї $2s$ - та однієї $2p$ -орбіталей збудженого атома Карбону утворюються дві рівноцінні sp -гібридні орбіталі, які розташовані лінійно під кутом 180° . Дві негібридизовані $2p$ -АО знаходяться у взаємно перпендикулярних площинах. Атом Карбону у стані sp -гібридизації має електронну конфігурацію $1s^2(2sp)^22p^2$. Такий атом характерний для молекул з потрійним зв'язком (алкіни, нітрили).

У гібридизованому стані можуть знаходитися також атоми інших елементів. Наприклад, атом Нітрогену в іоні амонію NH_4^+ та алкіламонію RNH_3^+ знаходиться у стані sp^3 -гібридизації; в піролі та піридині – sp^2 -гібридизації; в нітрилах – sp -гібридизації.

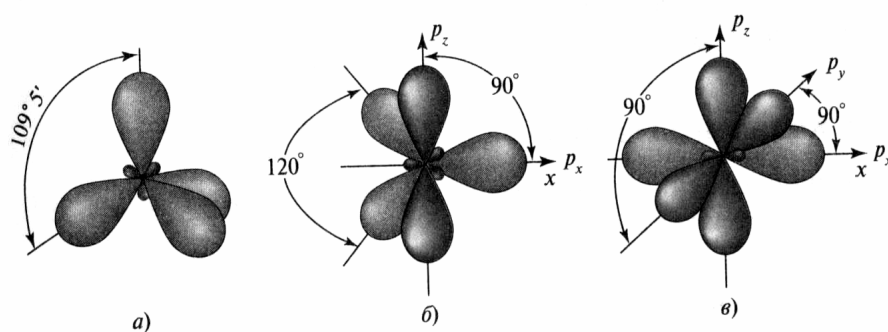


Рисунок 3.2.3 – Види гібридизації атома Карбону (більш темним кольором показані негібридизовані p -АО)

Ковалентний зв'язок

Хімічний зв'язок, що утворюється за рахунок усупільнення електронів двох атомів, називається *ковалентним*. Усупільнення електронів стає можливим при перекритті орбіталей двох атомів.

σ - та π -Зв'язки

Існує два типи перекриття АО, що ведуть до утворення σ (сігма)- та π (пі)-зв'язків.

σ -зв'язком називається ординарний ковалентний зв'язок, що утворюється при перекритті АО вздовж прямої (вісі), яка з'єднує ядра двох атомів з максимумом перекриття на цій вісі.

σ -зв'язок може виникати за рахунок перекриття будь-яких (s -, p -гібридних) АО. У органігенів (C, N, O, S) в утворенні σ -зв'язку можуть приймати участь гібридні орбіталі, що забезпечують найбільш ефективно перекриття. На рисунку 3.2.4 показано утворення σ -зв'язку між атомами Карбону за рахунок вісьового перекриття їх гібридних sp^3 -АО та σ -зв'язків C–H за рахунок перекриття гібридної sp^3 -АО Карбону із s -АО Гідрогену.

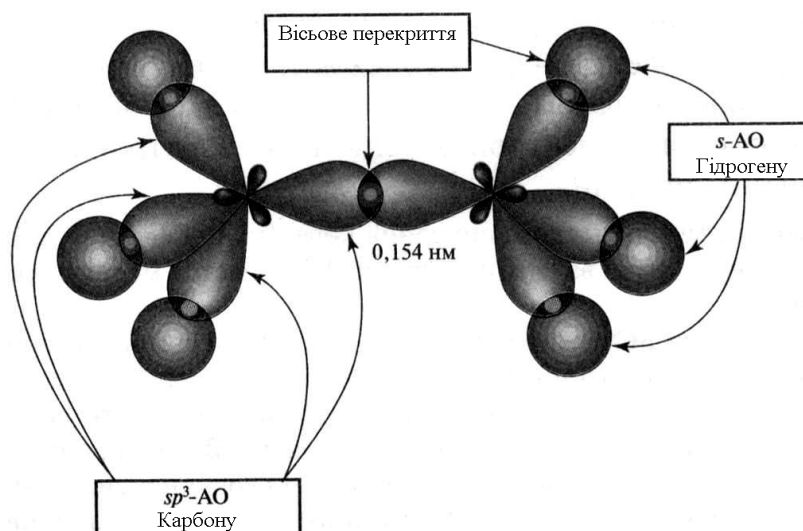


Рисунок 3.2.4 – Утворення σ -зв'язків в молекулі етану шляхом вісьового перекриття АО

Окрім вісьового перекриття можливо бокове перекриття p -АО, що веде до утворення π -зв'язку (рис. 3.2.5).

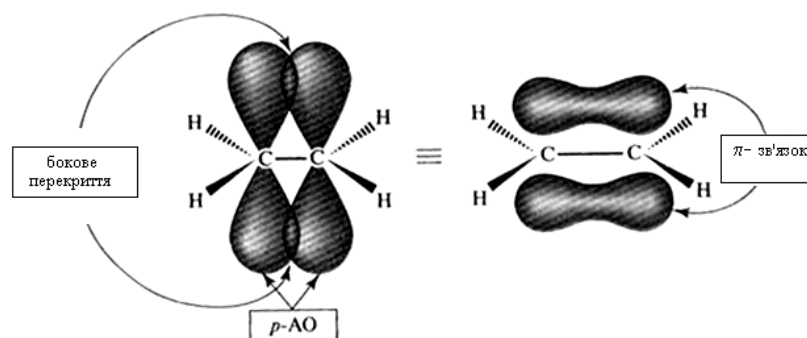
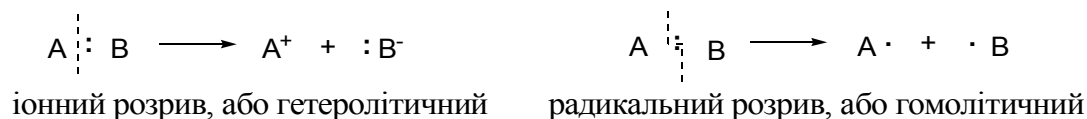


Рисунок 3.2.5 – Утворення π -зв'язку в етилені за рахунок бокового перекриття p -АО

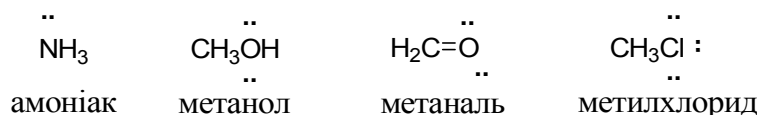
Кратні зв'язки, що зустрічаються в органічних молекулах, є поєднанням σ - та π -зв'язків: подвійний – одного σ - та одного π -, потрійний – одного σ - та двох π -зв'язків.

Розрив зв'язку. Хімічні реакції являють собою єдність двох протилежних процесів – розрив одних зв'язків та утворення інших. Розрив ковалентного зв'язку може відбуватися по-різному – *гетеролітично* (з утворенням іонів) або *гомолітично* (з утворенням радикалів):

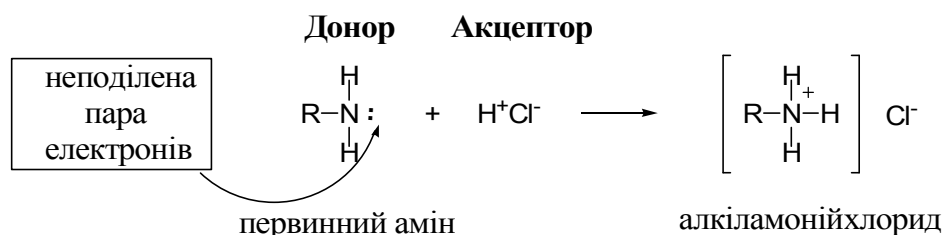


Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку

Перекриття двох АО, коли кожна містить один електрон, – не єдиний шлях утворення спільної електронної пари, тобто ковалентного зв'язку. Ковалентний зв'язок може утворюватися при взаємодії заповненої двома електронами орбіталі одного атома (донора) з вакантною орбіталлю іншого атома (акцептора). Донорами виступають сполуки, що мають орбіталі з неподіленою парою електронів або π -МО. Носіями неподілених пар електронів (n -електронів) є атоми Нітрогену, Оксигену, Сульфуру, галогенів.



Ковалентний зв'язок, що утворюється за рахунок пари електронів одного з партнерів по зв'язку, називається *донорно-акцепторним* або *координаційним*.



Донорно-акцепторний зв'язок відрізняється тільки способом утворення, за властивостями він однаковий зі звичайними ковалентними зв'язками. Атом-донор при цьому набуває позитивного заряду.

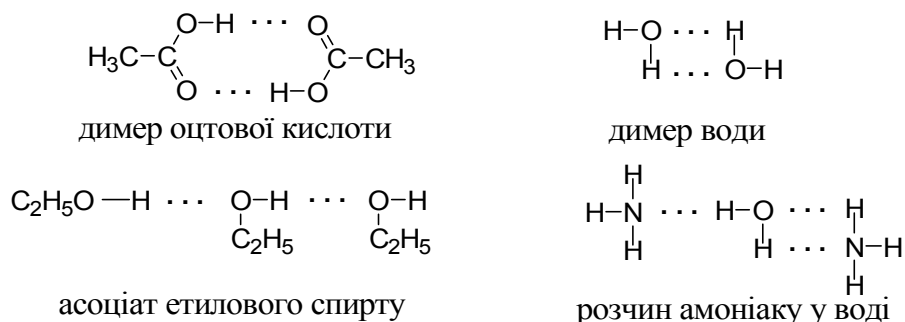
Різновидом донорно-акцепторного зв'язку є *біполярний* (семиполярний) зв'язок, наприклад, в нітрогрупі.



Водночас з утворенням ковалентного зв'язку за рахунок неподіленої пари електронів атомів Нітрогену на зв'язаних атомах виникають протилежні за знаком заряди. Електростатичне притягування між ними призводить до виникнення іонного зв'язку. Поєднання ковалентного та іонного зв'язку дає біполярний зв'язок, характерною ознакою якого є наявність протилежних зарядів на ковалентно зв'язаних атомах.

Водневі зв'язки

Атом Гідрогену, зв'язаний з сильно електронегативним елементом (N, O, F тощо), здатний взаємодіяти з електронною парою іншого достатньо електронегативного атому тієї ж або іншої молекули. В результаті виникає *водневий зв'язок*, що є різновидом донорно-акцепторного зв'язку. Графічно водневий зв'язок позначається трьома крапками.



Водневі зв'язки можуть бути внутрішньомолекулярними (між окремими фрагментами молекули) або міжмолекулярними (виникають між двома або кількома молекулами з утворенням димерів або асоціатів).

Енергія водневого зв'язку невелика (10–40 кДж/моль) у порівнянні з енергією ковалентного зв'язку (340–360 кДж/моль).

Наявність водневих зв'язків впливає на фізичні (температуру кипіння і плавлення, розчинність, в'язкість) та хімічні властивості органічних сполук. Міжмолекулярний водневий зв'язок сприяє підвищенню температури кипіння, а часто і температури плавлення речовин. Так, за рахунок утворення асоціатів температура кипіння етилового спирту C_2H_5OH (78°C) значно вища, ніж диметилового етеру CH_3-O-CH_3 (-24 °C), що має однакову з ним молекулярну масу, але нездатний утворювати водневий зв'язок.

Утворення водневого зв'язку між розчиненою речовиною і розчинником (якщо це можливо) значно збільшує розчинність речовини.

Водневі зв'язки відіграють важливу роль у перебігу різноманітних біохімічних процесів в організмі, визначають просторову структуру білків, полісахаридів, беруть участь в утворенні подвійної спіралі ДНК тощо.

Електронні ефекти

Полярністю зв'язку називають нерівномірний розподіл електронної густини, зумовлений електронегативністю атомів. Електронегативність (ЕН) – це здатність атома притягувати електронні пари, що забезпечують хімічний зв'язок. Вона залежить від ефективного заряду ядра атома і виду гібридизації атомних орбіталей. Найбільш відому шкалу електронегативності склав Л. Полінг.

Таблиця 3.2.1 – Електронегативності деяких елементів-органогенів за шкалою Полінга

Атом	H	S	Csp^3	Csp^2	Csp	I	Br	Cl	F	N	O
ЕН	2.1	2.5	2.5	2.6	2.75	2.6	2.8	3.0	4.0	3.0	3.5

Полярний ковалентний зв'язок утворюється між атомами з різною електронегативністю або між атомами з однаковою електронегативністю, але які, у свою чергу, з'єднані з атомами, що мають іншу електронегативність.

Індуктивний ефект. Наявність у молекулі полярного σ -зв'язку призводить до поляризації найближчих σ -зв'язків та виникнення часткових зарядів на сусідніх атомах.



При віддаленні зв'язку значення часткового заряду на атомах Карбону швидко зменшується: $\delta^+ > \delta'^+ > \delta''^+$. Стрілки вказують напрямок зміщення електронних пар зв'язків.

Індуктивний ефект (I-ефект) – це передача електронного впливу замісників за рахунок зміщення електронів вздовж σ -зв'язків. Залежно від напрямку електронного впливу замісника розрізняють індуктивний ефект *позитивний (+I)* і *негативний (–I)*. За стандарт для оцінки напрямку індуктивного ефекту замісника прийнято індуктивний ефект атома Гідрогену, який вважають рівним нулю. Замісники, що притягують до себе електрони σ -зв'язку більшою мірою, ніж атом Гідрогену (електроноакцепторні), виявляють негативний індуктивний ефект (–I), а замісники, що відштовхують від себе електрони зв'язку сильніше атома Гідрогену (електронодонорні), виявляють позитивний індуктивний ефект (+I).

Таблиця 3.2.2 – Електронні ефекти деяких замісників

Замісник	Електронні ефекти		Характер сумісної дії
	індуктивний	мезомерний	
1	2	3	4
Алкільні групи (R)	+I	–	Електронодонорний
–O [–]	+I	+M	–//–
–NH ₂ , –NHR, –NR ₂	–I	<+M	–//–

Продовження таблиці 3.2.2

1	2	3	4
–OH	–I	<+M	–//–
Алкоксигрупи (–OR)	–I	<+M	–//–
–NH ₃ ⁺ , –NR ₃ ⁺	–I	–	Електроноакцепторний
Галогени (F, Cl, Br, I)	–I>	+M	–//–
–NO ₂	–I	–M	–//–
–SO ₃ H	–I	–M	–//–
–COOH, –COOR	–I	–M	–//–
>C=O	–I	–M	–//–

Мезомерний ефект. На відміну від неспряжених сполук, в яких електронний вплив замісників передається вздовж σ -зв'язків (*I*-ефект), в спряжених системах основну роль відіграють π -електрони делокалізованих ковалентних зв'язків. *Спряженою* називається система, що складається з простих і кратних зв'язків, які чергуються, або якщо поряд з атомом Карбону, що утворює кратний зв'язок, знаходиться атом з неподіленою парою валентних електронів чи атом, який має вакантну валентну орбіталь.

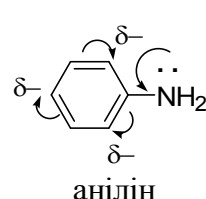
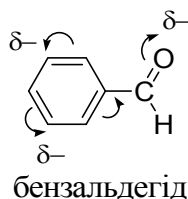
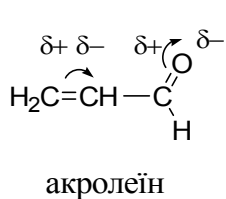
Мезомерний ефект – передача електронного впливу замісників вздовж спряженої системи, що призводить до чергування позитивних і негативних зарядів. При цьому сам замісник є учасником спряженої системи. Він може вносити у систему спряження π -зв'язок (карбонільна, карбоксильна групи), пару електронів гетероатома (галогени, аміно- та гідроксигрупи), вакантну або заповнену одним або двома електронами АО.

Розрізняють позитивний (+M) і негативний (–M) ефект замісника.

Позитивний мезомерний ефект виявляють замісники, які надають електрони в спряжену систему. До них належать атоми, які містять неподілені пари електронів або негативний заряд, а також атомні групи, які мають на першому атомі неподілені електронні пари або негативний заряд.

Негативний мезомерний ефект виявляють замісники, які відтягують на себе електронну густину спряженої системи. –М-Ефект мають замісники, перший атом яких несе позитивний заряд, а також атомні групи, в яких перший атом зв'язаний кратним зв'язком з більш електронегативним атомом, ніж він сам.

Напрямок зміщення електронної густини π -зв'язків і неподілених пар електронів зображують зігнутою стрілкою, початок якої вказує на електрони, які зміщуються, а кінець – на зв'язок або атом, до якого вони зміщуються.



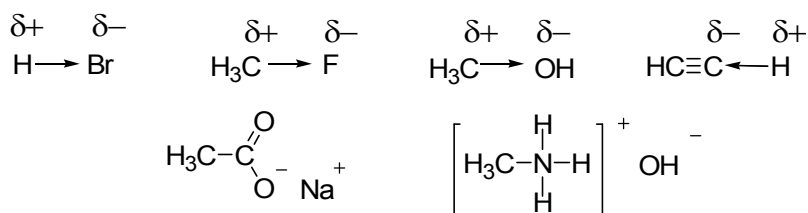
Контрольні питання та вправи до розділу «Хімічний зв'язок та взаємний вплив атомів в органічних молекулах»

1. Дайте визначення поняття «гібридизація». Які види гібридизації можливі для атома Карбону в органічних сполуках? Наведіть приклади і вкажіть форму та просторову спрямованість атомних орбіталей у кожному випадку.

2. Дайте визначення основних типів хімічного зв'язку. Вкажіть, які типи хімічного зв'язку наявні в молекулах сполук: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$; $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$; $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$; $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{NH}_2$; $[\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$; $\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-\text{Na}^+$.

3. Дайте визначення σ - та π -зв'язків. Вкажіть, які зв'язки в молекулах наведених сполук належать до σ -, а які – до π -зв'язків: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$; $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$.

4. Поясніть причину появи часткових або цілих зарядів у сполуках:



3.3 Загальні закономірності реакційної здатності органічних сполук

Радикальні та електрофільні реакції вуглеводнів та їх похідних

Вуглеводні мають найпростіший склад серед органічних сполук. Вони вміщують тільки атоми Карбону та Гідрогену. Реакційна здатність вуглеводнів залежить від ступеню їх ненасиченості. Для вуглеводнів найбільш характерні такі реакції:

- для *насичених* – реакції радикального заміщення S_R ;
- для *ненасичених* – реакції електрофільного приєднання A_E ;
- для *ароматичних* – реакції електрофільного заміщення S_E .

Радикальне заміщення у насиченого атома Карбону

В насичених вуглеводнях – алканах і циклоалканах – атоми Карбону знаходяться в стані sp^3 -гібридизації. Для цих сполук характерні неполярні $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ і малополярні $C_{sp^3}-H$ σ -зв'язки, які є достатньо міцними і не розриваються гетеролітично під дією електрофільних та нуклеофільних реагентів. Можливими для них виявляються радикальні процеси, в яких беруть участь радикальні частки (характеризуються високою енергією та реакційною здатністю). Аналогічно поведуть себе ненапружені циклічні насичені вуглеводні (цикл містить більше чотирьох атомів Карбону).

Існують загальні шляхи генерування радикальних часток:

- розщеплення ковалентного зв'язку за рахунок теплової енергії (термоліз);
- розщеплення зв'язку за рахунок променевої енергії (фотоліз);
- утворення радикалів в окислювально-відновлюваних процесах (хімічний шлях).

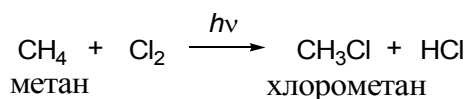
Термоліз. При сильному нагріванні (500 °C і вище) теплової енергії виявляється достатньо для розриву міцних C–C і C–H зв'язків. Тому більшість процесів при таких високих температурах проходить за радикальним механізмом (наприклад, крекінг нафти).

Фотоліз. Опромінення видимим або ультрафіолетовим світлом використовується для селективного розщеплення відносно слабких зв'язків. Радикальні частки, що утворюються, ініціюють подальші перетворення.

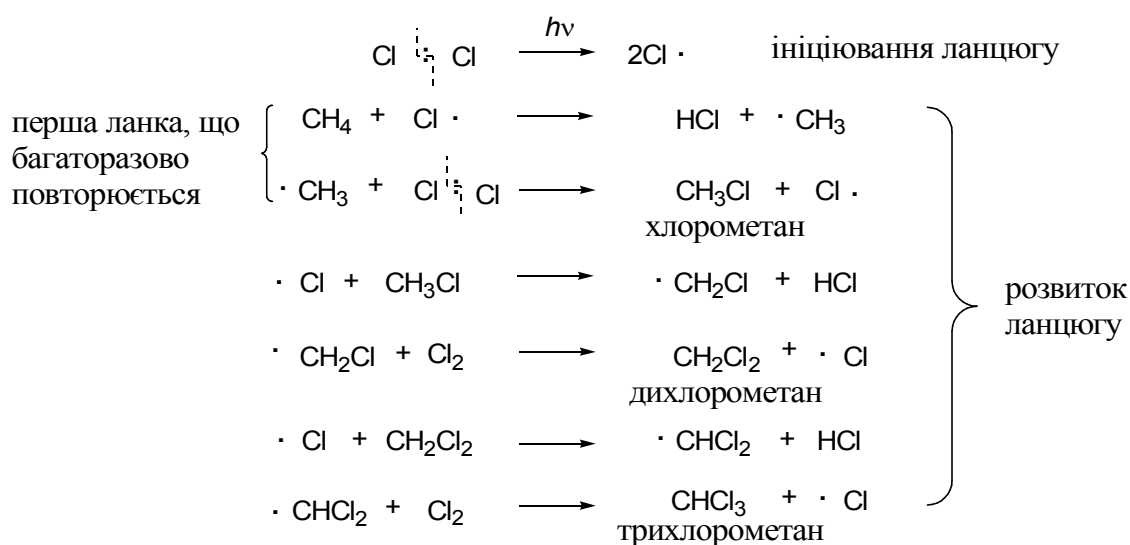
Хімічний шлях генерування радикальних часток. Багато окисно-відновних процесів супроводжується утворенням вільних радикалів (наприклад, взаємодія іонів металів перемінної валентності (Fe^{2+} та інших) з молекулярним киснем і гідроперекисами).

Галогенування

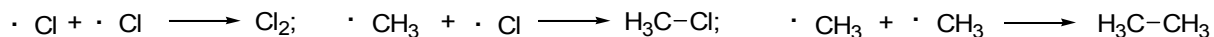
Типовим прикладом процесу фотолізу є галогенування насичених вуглеводнів при опроміненні. Алкани легко реагують з галогенами (крім йоду), утворюючи суміші моно- і полігалогеналканів. За реакційною здатністю в реакціях з алканами галогени розташовуються в ряд: $\text{F}_2 \ll \text{Cl}_2 \ll \text{Br}_2$. Із фтором реакція набуває характеру вибуху і не має практичного значення. Реакція з хлором менш екзотермічна, вона проходить при УФ-опроміненні або при нагріванні (300°C).



Наведене рівняння відбиває результат процесу, що включає декілька стадій.

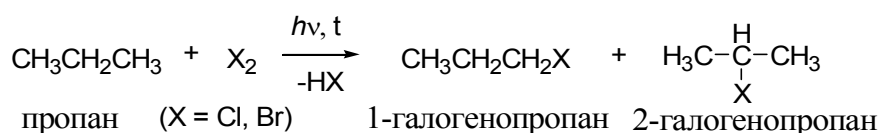


Ланцюговий процес припиняється тільки після зникнення всіх вільних радикалів, що утворюються в процесі реакції. Обрив ланцюга відбувається в процесі рекомбінації (димеризації) вільних радикалів:



Аналогічно відбувається реакція бромовання.

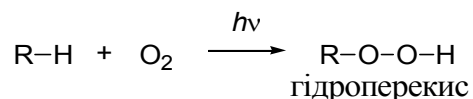
Галогенування алканів, що містять нееквівалентні атоми Гідрогену, приводить до сумішей ізомерних продуктів заміщення. Співвідношення між ними залежить від природи галогену та алкану, а також умов проведення реакції.



Послідовність заміщення зумовлена стійкістю вільних радикалів, які утворюються при відщепленні атома Гідрогену, та енергією зв'язку С–Н. Чим стійкіший вільний радикал, тим легше він утворюється. Стабільність алкільних радикалів збільшується в ряду: третинний > вторинний > первинний.

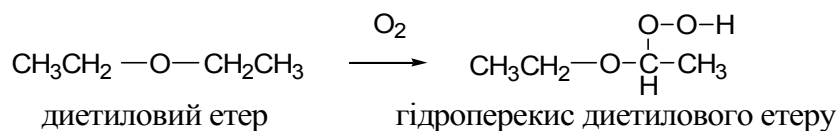
Окиснення

Один з найважливіших радикальних процесів – взаємодія органічних сполук з молекулярним Оксигеном. Молекула Оксигену знаходиться у бірадикальному стані $\cdot\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}\cdot$ і може реагувати зі сполуками, що містять зв'язки С–Н, за радикальним механізмом (під дією УФ-світла). В результаті утворюються гідроперекиси або продукти їх подальших перетворень.



Похідні перекису водню, в яких один або два атоми Гідрогену заміщені на органічний радикал, називають гідроперекисами або перекисами відповідно.

Якщо реакція окиснення проходить під дією атмосферного кисню, то вона називається *автоокисненням*. Приклад автоокиснення – утворення гідроперекисів при зберіганні на світлі і на повітрі етерів. При цьому атом Оксигену атакує в молекулі діетилового етеру перш за все зв'язки С–Н при вторинному атомі Карбону.

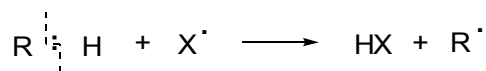


Окиснення органічних сполук Оксигеном може проходити і в організмі. Для перебігу цих реакцій важливою є поява в системі вільних радикалів, які можуть виникати, наприклад, за рахунок взаємодії іонів металів змінної валентності з молекулярним киснем або з гідроперекисами.

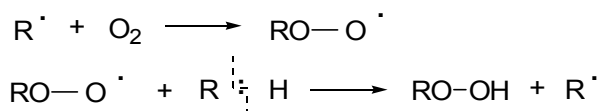


Далі за участю радикальних частинок, що утворилися (позначимо їх X^\cdot) проходять звичайні стадії ланцюгового процесу:

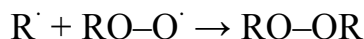
– ініціювання



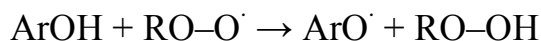
– розвиток ланцюгу



– обрив ланцюгу (один із можливих шляхів)



Перекисні радикали $\text{RO}-\text{O}^\cdot$, що утворюються *in vivo*, порівняно малоактивні. Тому вони реагують досить вибірково, тобто, атакують лише зв'язки С–Н в алільному фрагменті та зв'язки О–Н в деяких фенолах. В останньому випадку утворюються малоактивні радикали, нездатні входити в реакцію з новою молекулою RH , і ланцюговий процес переривається:



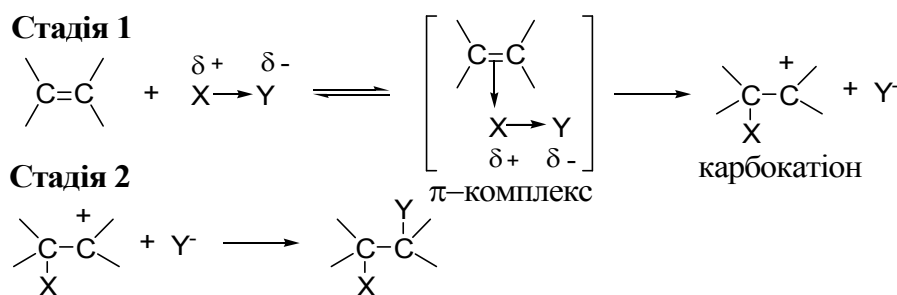
Тому феноли відіграють роль *антиоксидантів* в перекисному окисненні.

Електрофільне приєднання до ненасичених сполук

Ненасичені вуглеводні – алкени, дієни, алкіни – виявляють здатність до реакцій приєднання, тому що містять подвійні або потрійні зв'язки. Важливішим *in vivo* є подвійний зв'язок. Утворення подвійного зв'язку та його перетворення характерні для багатьох біохімічних процесів.

За рахунок π -зв'язку молекули алкенів мають область підвищеної електронної густини. Тому вони проявляють *нуклеофільні властивості* і реагують з *електрофільними реагентами*.

Механізм включає дві послідовні стадії:



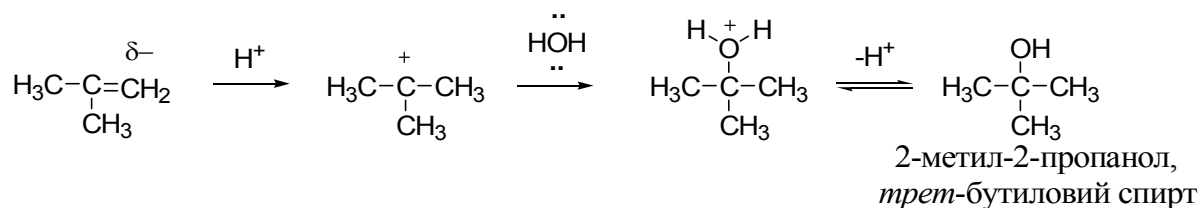
На *першій стадії* електрофільна частинка або молекула електрофільного реагенту $\text{X}^{\delta+}-\text{Y}^{\delta-}$ у результаті електростатичної взаємодії з електронною хмаркою π -зв'язку утворює з молекулою алкену так званий π -комплекс, який перетворюється далі на карбокатион. При цьому утворюється ковалентний зв'язок між електрофільною часткою X^+ і одним з атомів Карбону подвійного зв'язку.

На *другій стадії* процесу карбокатион взаємодіє з вивільненою з електрофільного реагенту нуклеофільною частинкою Y^- і утворюється кінцевий продукт приєднання.

Гідратація

Найважливішою реакцією електрофільного приєднання до алкенів є взаємодія з водою (гідратація). Без каталізатору алкени не приєднують воду. Однак, гідратація дуже легко відбувається в присутності каталітичних

кількостей сильних кислот (сульфатна, нітратна, хлоридна) і приводить до утворення спиртів.



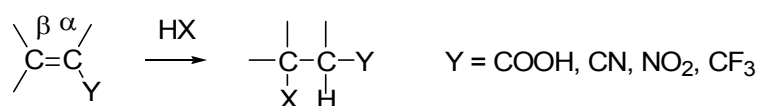
В. В. Марковніков (1869 р.) сформулював закономірність, яка передбачає напрямок приєднання електрофілів (галогеноводнів, сульфатної кислоти, води в присутності мінеральних кислот, гіпогалогенних кислот) за місцем розриву подвійного зв'язку:

- При взаємодії реагентів типу HX з несиметричними алкенами атом.
- Гідрогену приєднується до більш гідрогенізованого атому Карбону, тобто до атома Карбону, який зв'язаний з більшою кількістю атомів Гідрогену.

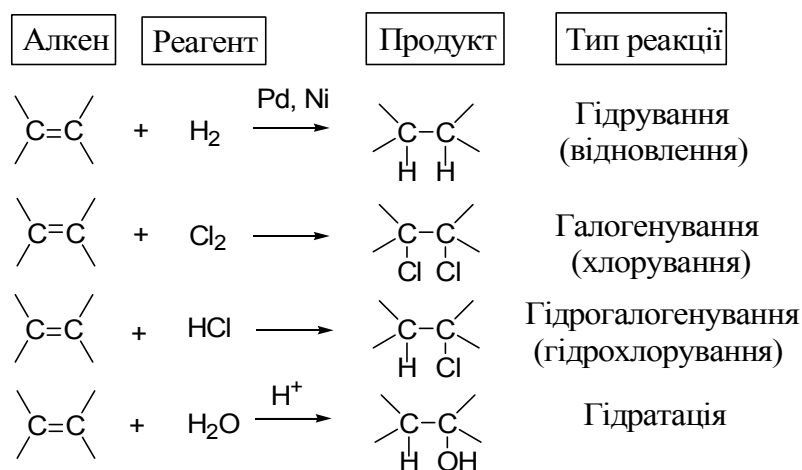
Це обумовлено стійкістю проміжних карбокатионів, що утворюються на першій стадії реакцій (третинний > вторинний > первинний).

Реакційна здатність галогеноводнів з алкенами зростає в ряду: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

Слід зазначити, що правило Марковнікова виконується не завжди. При приєднанні реагентів типа HX до алкенів, що вміщують електроноакцепторні групи, нуклеофіл (X^-) завжди зв'язується з β -атомом Карбону.

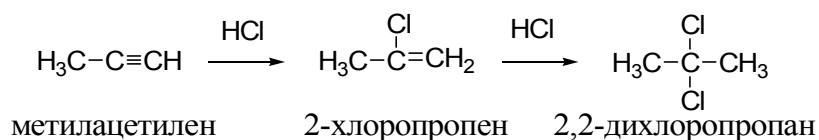


Приклади типових реакцій приєднання до алкенів приведено на схемі:

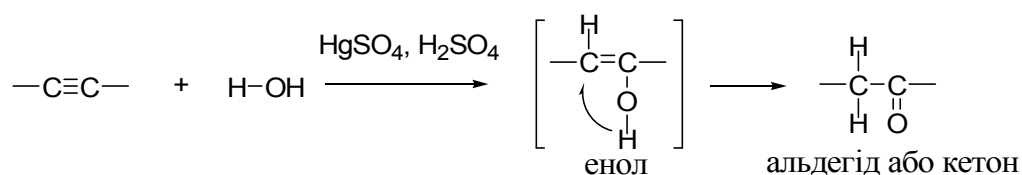


Алкіни

Ці сполуки також активні в реакціях електрофільного приєднання. Механізм реакцій аналогічний до механізму відповідних реакцій алкенів, але алкін в залежності від умов може приєднувати одну або дві молекули електрофільного агенту, тоді як алкен – тільки одну. Приєднання проходить за правилом Марковнікова:



Аналогічним чином відбувається і гідратація алкінів (в середовищі сульфатної кислоти і Гідраргірум сульфату):



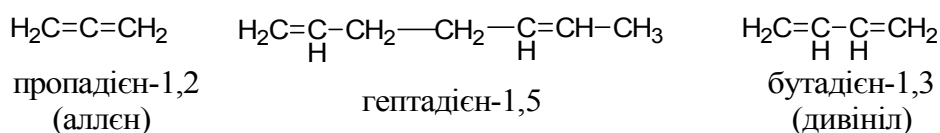
Припускається, що реакція проходить з утворенням проміжних вінілових спиртів (*енолів*), які швидко ізомерізуються в альдегіди або кетони. Гідратація заміщених ацетиленів завжди приводить до утворення кетону, альдегід утворюється тільки при приєднанні води до самого ацетилену.

sp-Гібридизовані атоми Карбону більш електрононегативні, ніж *sp*²-гібридизовані етиленові, вони сильніше притягують до себе π-електрони. Тому останні мають меншу поляризуємість, більш компактно

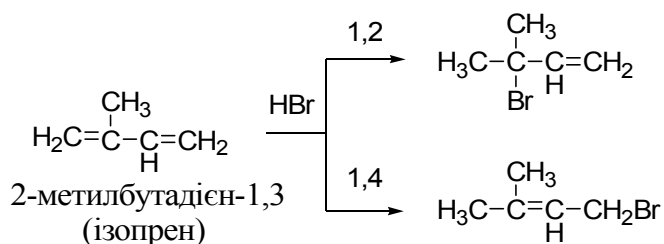
розташовуються в просторі коло атомів Карбону порівняно з π -елекtrонами подвійного зв'язку, і, внаслідок цього в реакціях електрофільного приєднання алкіни менш активні, ніж алкени.

Дієнові вуглеводні

В залежності від взаємного розташування подвійних зв'язків, дієни поділяють на сполуки з кумульованими, ізольованими та спряженими подвійними зв'язками:



Спряжені дієни є термодинамічно найстабільнішими порівняно з іншими дієнами. Для спряжених дієнів характерна здатність утворювати в реакціях приєднання як звичайні 1,2-адукти, так і продукти 1,4-приєднання. Співвідношення між ними залежить значною мірою від умов експерименту (при низькій температурі утворюються продукти переважно 1,2-приєднання, при підвищенні температури – 1,4-приєднання):



Електрофільне заміщення в ароматичних вуглеводнях

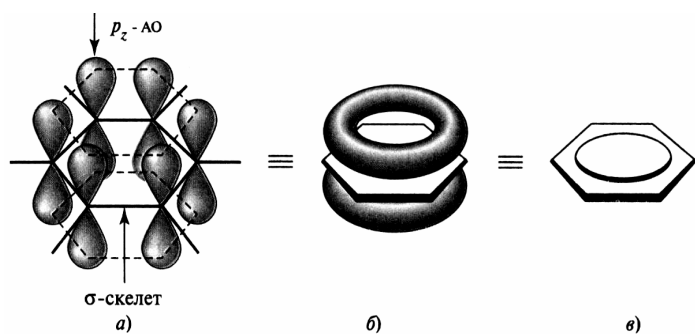


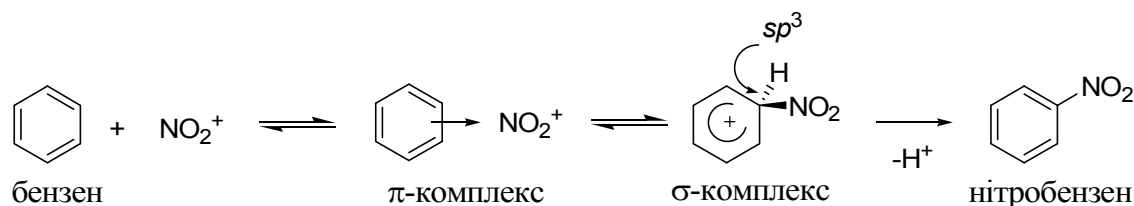
Рисунок 3.1 – Атомно-орбітальна модель

Особливості електронної будови ароматичних вуглеводнів (аренів) найбільш наглядно проявляються в атомно-орбітальній моделі бензену. Каркас бензену утворюють шість sp^2 -гібридизованих атомів

Карбону. Усі σ -зв'язки лежать в одній площині. Шість негібридизованих p -АО розташовані перпендикулярно площині молекули і паралельно одна одній (рис. 3.1). Кожна p -АО рівною мірою може перекриватися з двома сусідніми p -АО. В результаті такого перекриття виникає єдина *делокалізована* π -система, найбільша електронна густина в якій знаходиться над і під площиною σ -скелета і охоплює всі атоми Карбону циклу. π -Електронна густина рівномірно розподілена вздовж всієї циклічної системи. Усі зв'язки між атомами Карбону у бензеновому ядрі мають однакову довжину, проміжну між довжиною одинарного та подвійного зв'язку.

Реакційна здатність бензену та його гомологів визначається переважно наявністю в структурі замкненої π -електронної системи, яка є областю підвищеної електронної густини молекули і здатна притягувати позитивно заряджені частинки – електрофіли. На відміну від ненасичених аліфатичних сполук (алкенів, дієнів, алкінів), арени при взаємодії з електрофільними реагентами схильні переважно до реакцій заміщення, а не приєднання, оскільки при цьому зберігається їх ароматична система. Реакції приєднання, які призводять до порушення ароматичності, для аренів менш характерні. Дуже важко ароматичні вуглеводні вступають в реакції окиснення.

Переважає більшість реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ряду відбувається за єдиним механізмом:



Атакуючою електрофільною частинкою в реакції нітрування є іон нітронію NO_2^+ , який утворюється за такою реакцією:



Орієнтуюча дія замісників у бензеновому ядрі. У молекулі незаміщеного бензену електронна густина розподілена рівномірно, тому електрофільний реагент може атакувати рівною мірою будь-який з шести атомів Карбону. Якщо в бензеновому кільці міститься будь-який замісник, то під його впливом відбувається перерозподіл π -електронної густини циклу, тому нова група вступає уже у певне положення стосовно наявного замісника. У реакціях електрофільного заміщення в монозаміщених бензенах, залежно від електронної природи замісника, група, що вступає, може займати переважно *орто*-, *мета*- або *пара*-положення, а реакція може проходити швидше або повільніше, ніж з самим бенzenом.

Таблиця 3.1 – Вплив замісників в ядрі на орієнтацію і реакційну здатність

<i>орто</i> -, <i>пара</i> -Орієнтація з активацією	<i>орто</i> -, <i>пара</i> -Орієнтація з дезактивацією	<i>мета</i> -Орієнтація з дезактивацією
Замісники I роду		Замісники II роду
–OH	–CH ₂ Cl	–NO ₂
–O [–]	–F	–SO ₃ H
–OR	–Cl	–CO ₂ H
–OC ₆ H ₅	–Br	–CONH ₂
–NH ₂	–I	–COH
–Алкіл (наприклад, CH ₃ -)		–C≡N
–Арил (наприклад, C ₆ H ₅ -)		–CF ₃

Для сполук, що вміщують замісники I роду (X_1) або II роду (X_2), реакція електрофільного заміщення може бути представлена у такому вигляді:

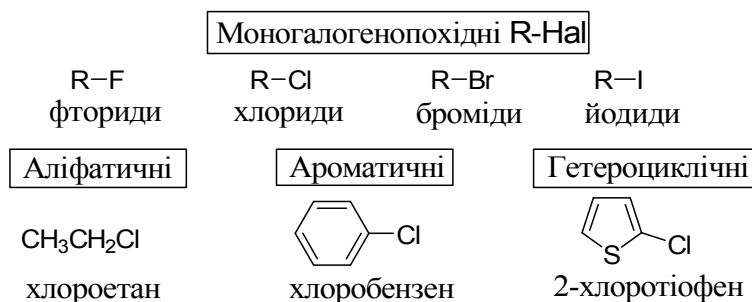


Контрольні питання та вправи до теми «Радикальні та електрофільні реакції вуглеводнів та їх похідних»

1. Які хлоропохідні можуть утворитися при хлоруванні 2-метилпентану? Назвіть умови реакції та наведіть її механізм. Співставте стабільність радикалів, що утворюються.
2. Сформулюйте правило Марковнікова. Які сполуки утворюються при дії на бутен-1 таких реагентів: Br_2 , CCl_4 ; HBr ; H_2 , Ni ; H_2O , H_2SO_4 ; ICl .
3. Які продукти утворюються при обробці хлороводнем наступних сполук: 2-метилпентадієн-1,3; 3,3,3-трифторопропен-1; 2-етил-гексадієн-1,3; бутін-1; бутін-2.
4. Охарактеризуйте вплив замісників на продукти галогенування в ядра таких сполук: толуен; етоксibenzen; бромобензен; нітробензен; гідроксибензен; бензойна кислота. Складіть рівняння відповідних реакцій.

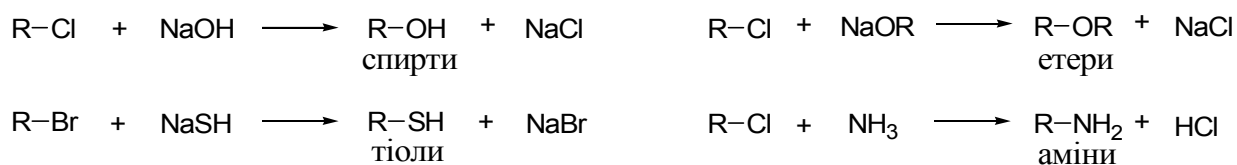
3.4 Галогенопохідні вуглеводнів

Похідні вуглеводнів, в яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на атоми галогену, називають *галогенопохідними вуглеводнів* або *галогеновуглеводнями*.



Атоми галогену, якщо їх декілька, можуть знаходитися як у різних, так і у одного атому Карбону. Атоми галогену можуть бути як однаковими, так і різними. Це обумовлює різноманітність типів ди- і полігалогенопохідних. Аліфатичні галогенопохідні можуть бути первинними, вторинними і третинними (див. стор. 7).

Полярність зв'язку C-Hal обумовлює можливість його гетеролітичного розриву і високу реакційну здатність алкілгалогенідів в реакціях *нуклеофільного заміщення* (S_N). Тому галогенопохідні широко використовуються для одержання різноманітних класів органічних сполук.



Реакційна здатність алкілгалогенідів в реакціях нуклеофільного заміщення зменшується в ряді: $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl} > \text{R-F}$. Це обумовлено міцністю зв'язку C-Hal: чим легше він розривається, тим краще проходять реакції нуклеофільного заміщення.

Деякі галогенопохідні знайшли використання в медицині:

Хлороформ (CHCl_3) – засіб для інгаляційного наркозу; його перевага – швидка дія, недолік – відносна токсичність.

Йодоформ (CHI_3) – антисептичний засіб; використовується зовнішньо у вигляді мазей та присипок.

Перфторовуглеводні – продукти повного фторування вуглеводнів – здатні розчиняти та переносити Оксиген по кров'яному руслу, що є дуже цінним при великих крововтратах. Ця властивість дозволяє розглядати перфторовуглеводні як хімічну основу для створення кровозамінників.

Введення Хлора в ароматичне ядро збільшує токсичність сполуки, а введення галогену в α -положення бокового ланцюгу ароматичного ядра призводить до появи сльозогінних властивостей.

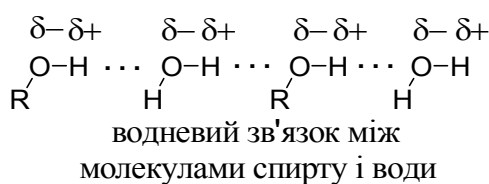
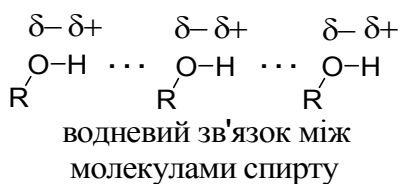
3.5 Спирти. Феноли

Залежно від типу гібридизації атому Карбону, безпосередньо зв'язаного з гідроксильною групою, розрізняють *спирти* (гідроксильна група знаходиться при атомі Карбону в стані sp^3 -гібридизації) та *феноли* (гідроксильна група зв'язана з ароматичним ядром). Сполуки з гідроксильною групою при sp^2 -гібридизованому атомі Карбону, який не входить до ароматичної системи, дістали назву *еноли* (як правило, нестійкі).

Залежно від кількості гідроксильних груп у молекулі розрізняють *одно-*, *дво-* (гліколі), *три-* (гліцерини) та *поліатомні* спирти і феноли.

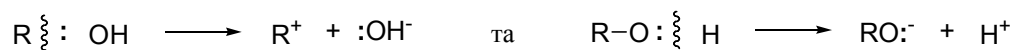
За розміщенням гідроксильної групи в карбоновому ланцюзі спирти поділяють на *первинні*, *вторинні* і *третинні*.

Спирти є полярними сполуками, вони мають два полярні зв'язки: C–O та O–H. Існування на атомах гідроксильної групи часткових зарядів різного знаку призводить до міжмолекулярної взаємодії гідроксильних груп і утворення *водневих зв'язків*.



Для спиртів характерні реакції заміщення з розривом зв'язку О–Н, зв'язку С–О і реакції окиснення.

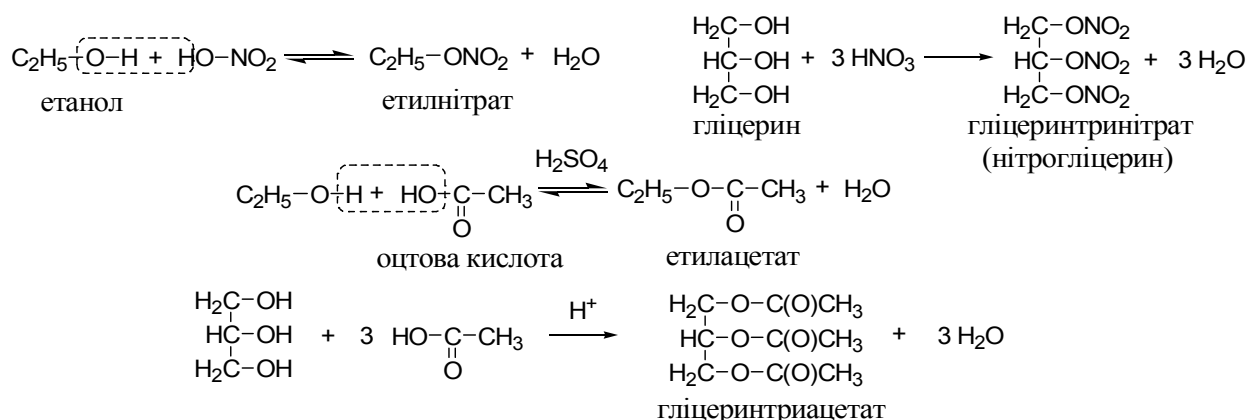
Спирти виявляють слабкі кислотні та слабкі оснóвні властивості, тобто вони є амфотерними речовинами. Це пов'язано зі здатністю зв'язків О–Н і R–O до гетеролітичного розриву:



Найважливішими з точки зору біохімії хімічними реакціями є: реакції естерифікації, окиснення, дегідратації, комплексоутворення.

Взаємодія з мінеральними та органічними кислотами

Спирти реагують з мінеральними кислотами (сульфатною, нітратною тощо) та органічними кислотами з утворенням складних ефірів (естерів). Ця реакція називається *реакцією естерифікації*.

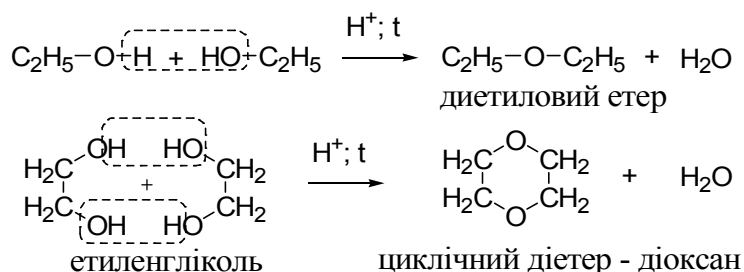


Дегідратація спиртів

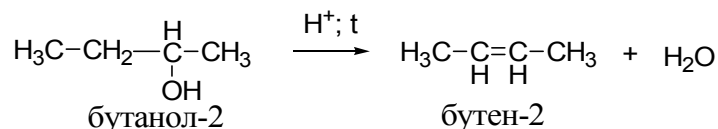
При нагріванні спиртів у присутності концентрованої сульфатної кислоти або безводної фосфатної кислоти спирти відщеплюють воду, тобто піддаються *дегідратації*. Залежно від природи спирту та умов проведення

реакція дегідратації може відбуватись міжмолекулярно і внутрішньомолекулярно.

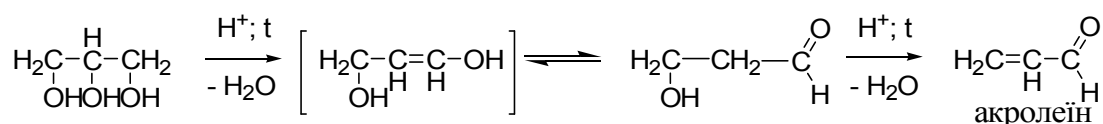
При *міжмолекулярній дегідратації* спиртів утворюються прості ефіри (етери):



При *внутрішньомолекулярній дегідратації* одноатомних спиртів утворюються алкени. При цьому, якщо з атомом Карбону, який несе гідроксильну групу, безпосередньо зв'язані нерівноцінні атоми Карбону, відщеплення води відбувається за правилом Зайцева, тобто Гідроген відходить від менш гідрогенізованого атома Карбону.



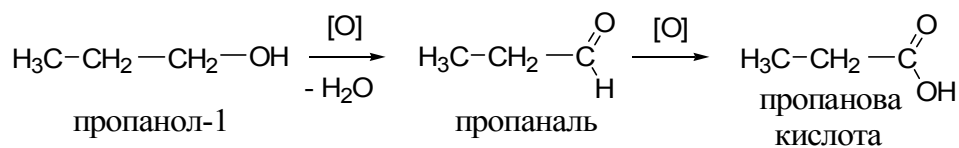
Гліцерин при нагріванні з водовіднімаючими засобами піддається внутрішньомолекулярній дегідратації з утворенням ненасиченого альдегіду – акролеїну:



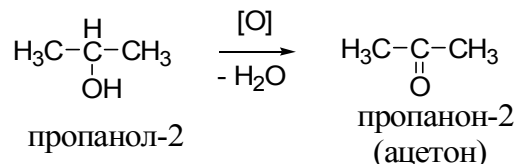
Окиснення спиртів

Первинні, вторинні та третинні спирти по-різному реагують на дію окисників. Первинні спирти при окисненні спочатку утворюють альдегіди,

які можуть окиснюватись далі, перетворюючись при цьому на карбонові кислоти:

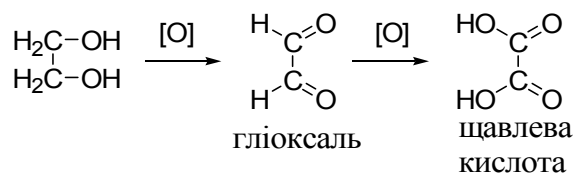


Вторинні спирти при окисненні утворюють кетони:



Третинні спирти стійкі до окиснення, проте за жорстких умов вони окиснюються з розривом карбонового скелета молекули та утворенням суміші кетонів і карбонових кислот.

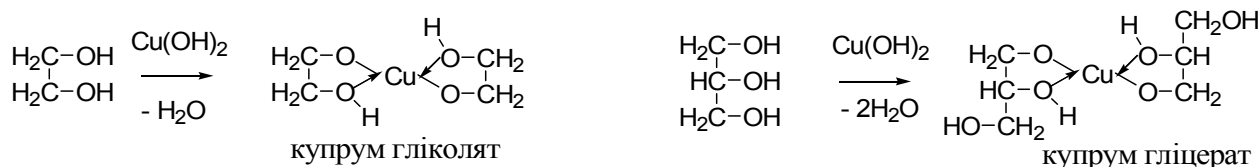
При окисненні α -гліколів утворюється суміш продуктів окиснення:



Як окисники спиртів використовують купрум (II) оксид, хром (VI) оксид, калій дихромат в сульфатній кислоті (хромова суміш), калій перманганат в сульфатній кислоті тощо.

Реакції комплексоутворення

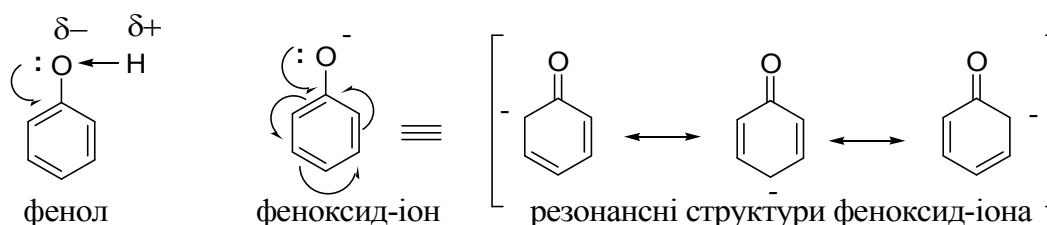
Завдяки кислотним властивостям, гліколі з купрум (II) гідроксидом утворюють купрум гліколят, а з гліцерином – купрум гліцерат – комплексні сполуки синього кольору:



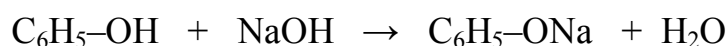
Феноли

Феноли – сильніші OH-кислоти, ніж спирти. Це пов'язано з тим, що неподілена пара електронів атома Оксигену в молекулі фенолу зміщена до бензенового ядра (+M-ефект), що приводить до утворення часткового

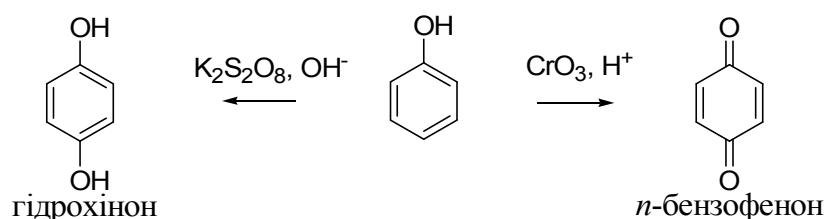
позитивного заряду на атомі Оксигену та збільшення поляризації зв'язку $O \leftarrow H$ у порівнянні зі спиртами. Окрім того, фенолят-іон (феноксид-іон), який утворився після відщеплення протона, має підвищену стабільність за рахунок делокалізації негативного заряду в ароматичному ядрі:



Доказом більш виражених кислотних властивостей фенолів порівняно зі спиртами може бути їх реакція з водними розчинами лугів з утворенням солей – фенолятів:



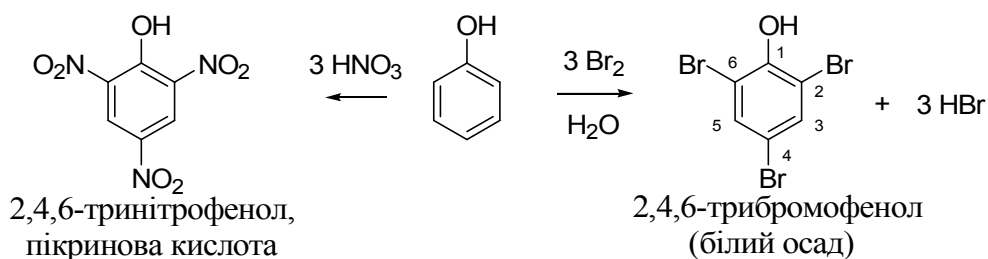
Окиснення фенолів відбувається досить складно. Залежно від природи окисника утворюються різні продукти: хром (VI) оксид у кислому середовищі окиснює фенол до *пара*-бензохінону, при дії на фенол калій персульфатом ($K_2S_2O_8$) в лужному середовищі утворюється гідрохінон:



Реакції електрофільного заміщення в ароматичному кільці

Галогенування. Висока реакційна здатність фенолів приводить до того, що реакція галогенування відбувається за відсутності каталізатора. Вони

знебарвлюють бромну воду, причому відбувається заміщення всіх атомів Гідрогену в *орто*- та *пара*-положеннях:



При дії концентрованої нітратної кислоти фенол перетворюється на 2,4,6-тринітрофенол (раніше його використовували як вибухову речовину).

Для більшості фенолів характерна *кольорова реакція з ферум (III) хлоридом* – унаслідок утворення інтенсивно забарвлених комплексних сполук. Наприклад, фенол з FeCl_3 утворює суміш комплексних сполук $\text{C}_6\text{H}_5\text{OFeCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{FeCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{Fe}$, забарвлених у фіолетовий колір.

Феноли знайшли використання в фармації: сам *фенол* має антисептичні властивості, *тимол* (2-ізопропіл-5-метилфенол) застосовується як антисептичний та протигельмінтний засіб, *резорцин* (мета-дигідроксибензен) є ефективним антисептиком при лікуванні захворювань шкіри.

Контрольні питання та вправи до тем

«Галогенопохідні вуглеводнів» та «Спирти. Феноли»

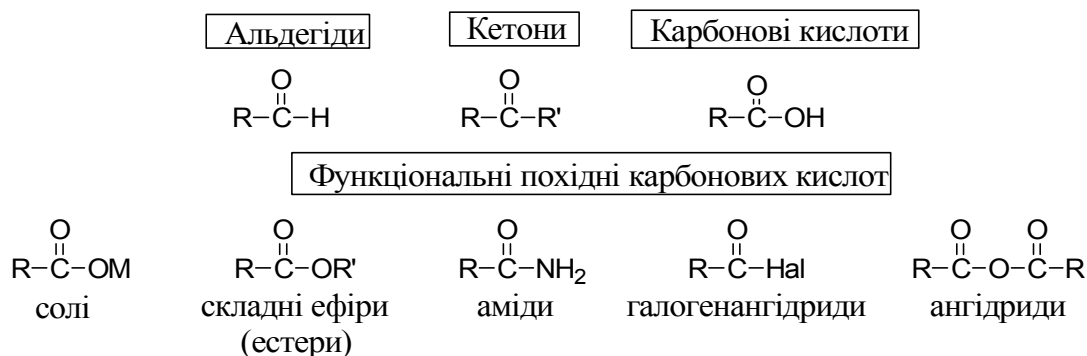
1. Розташуйте сполуки в порядку збільшення рухливості атома галогену в таких молекулах: хлороетан; бромоетан; йодоетан. Відповідь поясніть.

2. Напишіть схеми реакцій ізобутилового спирту з такими речовинами: Na ; HNO_3 ; H_2SO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

3. Порівняйте кислотно-основні властивості одноатомний спиртів і фенолів. Розташуйте за збільшенням кислотних властивостей такі сполуки:
а) етанол і фенол; б) фенол, *пара*-нітрофенол, *пара*-метоксифенол.

3.6 Карбонільні сполуки

В залежності від характеру замісників, що зв'язані з карбонільною групою, карбонільні сполуки розділяють на класи:



Альдегіди і кетони

Хімічні властивості альдегідів та кетонів визначаються наявністю в їх молекулі карбонільної групи, будову якої зображено на рисунку 3.5.1.

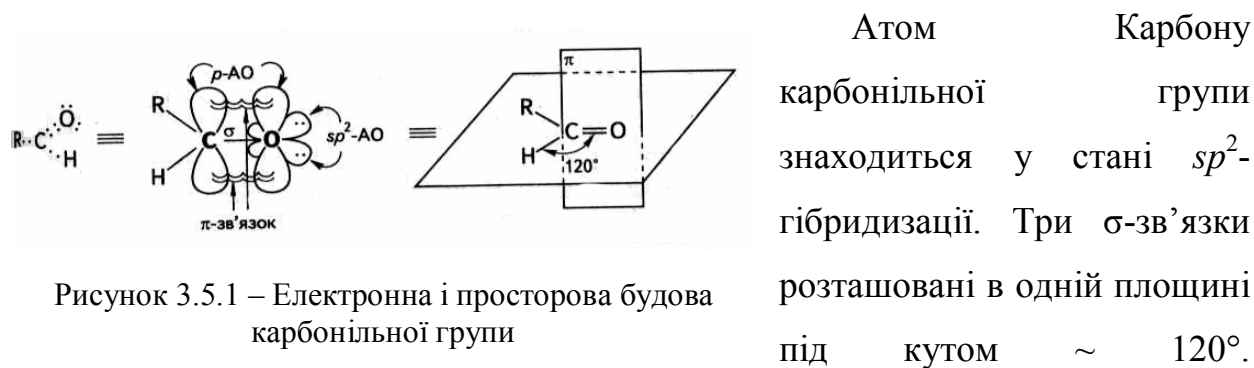


Рисунок 3.5.1 – Електронна і просторова будова карбонільної групи

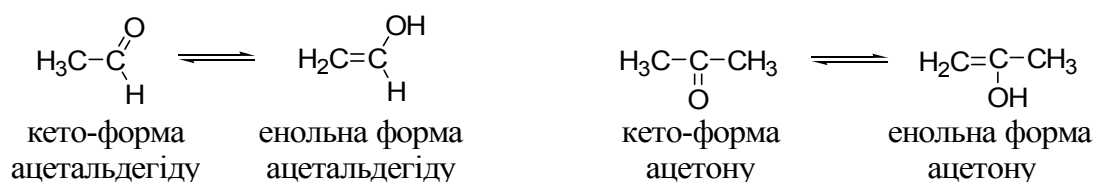
Негібридизована p -орбіталь атома Карбону перекривається з p -орбітальною атома Оксигену, утворюючи π -зв'язок. Атом Оксигену, як більш електронегативний, притягує до себе σ - та π -електрони подвійного зв'язку. Внаслідок цього подвійний зв'язок карбонільної групи сильно поляризований, на атомі Оксигену виникає частковий негативний заряд, а на атомі Карбону – частковий позитивний. Завдяки такій поляризації альдегіди та кетони входять у реакцію з нуклеофільними реагентами, які атакують атом Карбону карбонільної групи. Реакційна здатність карбонільних сполук визначається величиною часткового позитивного заряду на атомі Карбону групи $\text{C}=\text{O}$. Чим більший цей заряд, тим легше відбувається приєднання нуклеофілу.

Альдегіди, як правило, більш реакційно здатні за кетони. Алкільні радикали за рахунок $+I$ -ефекту зменшують позитивний заряд на атомі Карбону. Наявність двох алкільних груп при карбонільній групі призводить до більшого зниження позитивного заряду, ніж у молекулі альдегіду. Крім того, алкільні радикали в молекулі кетону заважають підходу нуклеофілу до карбонільної групи.



Електроноакцепторні замісники відтягують електронну густину, тим самим збільшують позитивний заряд на атомі Карбону.

Внаслідок акцепторних властивостей $\text{C}=\text{O}$ групи, атоми Гідрогену в α -положенні набувають кислотного характеру, стають рухливими. У зв'язку з цим один з атомів Гідрогену може мігрувати до атому Оксигену карбонільної групи; таким чином утворюється *енольна форма* альдегіду або кетону:

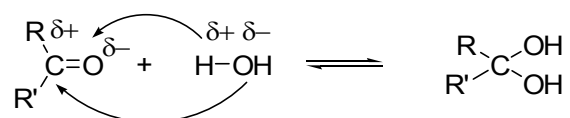


Таким чином, карбонільна сполука в кето-формі може знаходитися у рівновазі з ізомером – енольною формою. Такий вид ізомерії називають *таутомерією*, а ізомери, що знаходяться в стані динамічної рівноваги – *таутомерами*.

В нейтральному середовищі процес енолізації відбувається дуже повільно і концентрація енольної форми у розчині незначна. В слабкокислому або слаболужному середовищі швидкість процесу енолізації прискорюється та концентрація енольної форми підвищується.

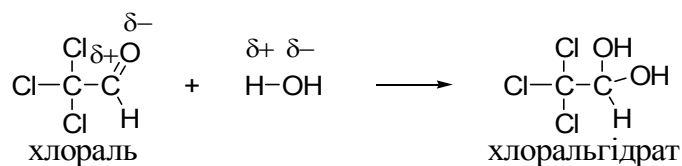
Реакції нуклеофільного приєднання (A_N)

Приєднання води. Приєднання молекули води по карбонільній групі – гідратація – зворотня реакція. Положення рівноваги визначається будовою карбонільних сполук. Формальдегід у водному розчині гідратований більш ніж на 99.9%, ацетальдегід – приблизно на 50%, а ацетон практично не гідратований.



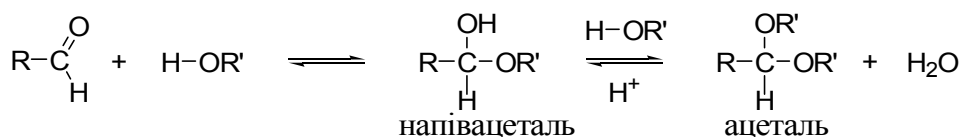
Положення рівноваги реакції гідратації цих сполук можна пояснити з урахуванням просторового фактора: утворення гідрату ацетону не вигідно, тому що при цьому виникає стеричне відштовхування між об'ємними замісниками. Продукти гідратації, як правило, не виділяють: при перегонці вони розкладаються.

У деяких випадках, коли карбонільна група зв'язана із сильним електроноакцепторним замісником, можна виділити утворений гідрат. Наприклад, трихлороацетальдегід (хлораль), приєднуючи молекулу води, перетворюється на стабільний хлоральгідрат.



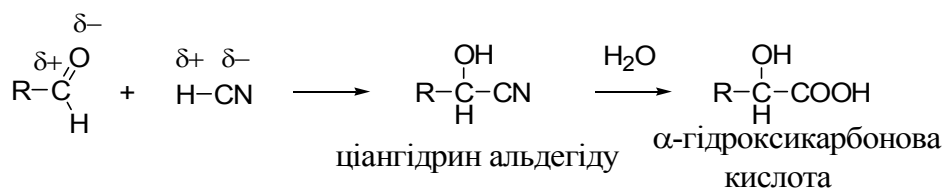
Відщепити воду від хлоральгідрату вдається тільки дією сульфатної кислоти. Хлоральгідрат застосовується в медицині як заспокійливий та протисудомний засіб.

Приєднання спиртів. При взаємодії альдегідів зі спиртами утворюються напівацеталі, а в присутності слідів мінеральних кислот – ацеталі:



Напівацеталі, як правило, малостійкі. Ацеталі стійкі в лужному середовищі, але легко гідролізуються до вільного альдегіду в розведених кислотах. Така властивість ацеталів використовується в органічному синтезі для захисту альдегідної групи. Кетони через низьку реакційну здатність і просторові перешкоди з одноатомними спиртами не взаємодіють.

Приєднання синільної кислоти. Синільна (ціановоднева) кислота приєднується до карбонільних сполук, утворюючи ціангідрини (або α -гідроксинітрили):



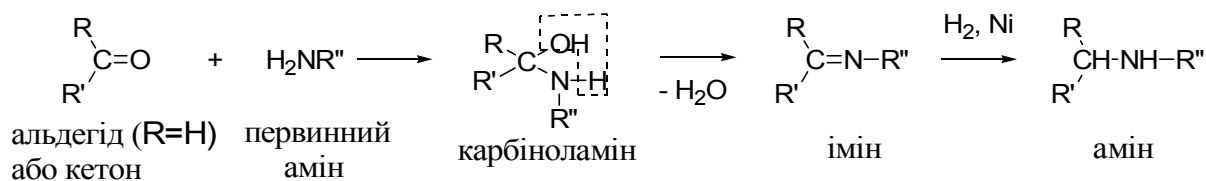
Ціангідрини можна легко гідролізувати до похідних α -гідроксикислот.

Приєднання натрій гідросульфїту. Альдегіди, а також кетони, які містять α -CH₃-групу, реагують з натрій гідросульфїтом (бісульфїтом), утворюючи бісульфїтні сполуки (солі α -гідроксисульфокислот):



Кетони складнішої будови не дають цієї реакції. Бісульфїтні сполуки малорозчинні у воді і виділяються у вигляді кристалічного осаду. Нагрівання з водним розчином кислоти або натрій карбонату призводить до їх руйнування з утворенням вільного альдегіду або кетону. Тому реакція з натрій бісульфїтом є якісною на карбонільну групу, а також застосовується для виділення та очищення альдегідів і кетонів.

Приєднання амінів. Аміни та інші азотовмісні сполуки загального виду NH₂X реагують з альдегідами та кетонами у дві стадії. Спочатку утворюються продукти нуклеофільного приєднання, які є нестійкими та відщеплюють воду. Тому даний процес в цілому класифікують як *приєднання-відщеплення*.



Іміни – проміжні продукти в багатьох ферментативних процесах, наприклад, в біосинтезі α -амінокислот в організмі. Також іміни є проміжними продуктами при синтезі амінів з альдегідів і кетонів шляхом *відновлювального амінування*. Цей процес здійснюється в організмі в процесі синтезу α -амінокислот.

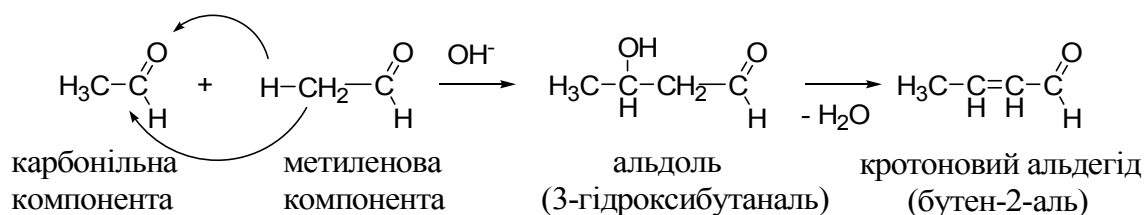
Альдольна конденсація

Наявність у молекулі альдегіду або кетону слабкого СН-кислотного центру (за рахунок впливу електроноакцепторної C=O групи) призводить до того, що атоми Гідрогену в α -положенні стають рухливими. В лужному середовищі такі протони можуть відщеплюватися з утворенням відповідних карбаніонів. Останні можуть відігравати роль нуклеофілів по відношенню до карбонільної групи. Таким чином, можуть проходити реакції, в яких одна молекула карбонільної сполуки (метиленова компонента) приєднується до карбонільної групи іншої карбонільної сполуки (карбонільна компонента). Такі процеси відносять до реакцій конденсації.

Конденсацією називається реакція, що призводить до ускладнення карбонового скелету та утворенню нового Карбон-Карбонового зв'язку, причому із двох або більше відносно простих молекул утворюється нова, складніша молекула.

Іноді в результаті реакції конденсації виділяються молекула води або іншої сполуки.

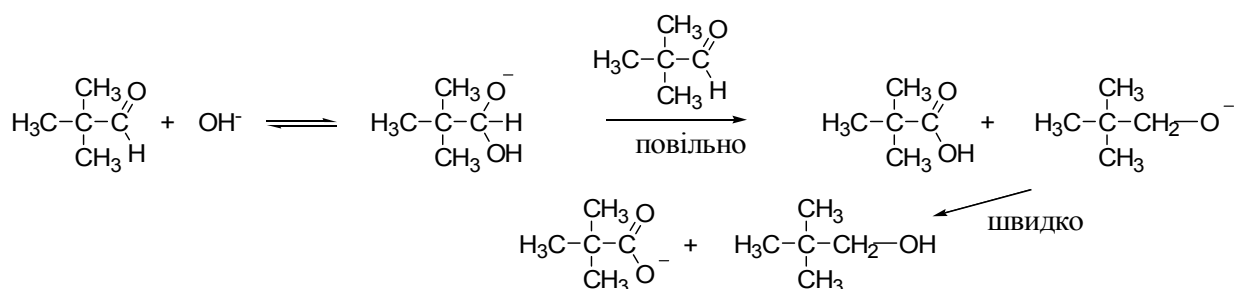
Так, оцтовий альдегід під дією розведених розчинів лугу при кімнатній температурі перетворюється на альдоль; при проведенні реакції в більш жорстких умовах альдоль дегідратується з утворенням кротонового альдегіду.



Реакцію альдегідів або кетонів, що приводить до альдолу, називають *альдольною конденсацією*, а α,β -ненасиченої сполуки – *кротоною конденсацією*.

Реакція диспропорціонування (реакція Канніцаро)

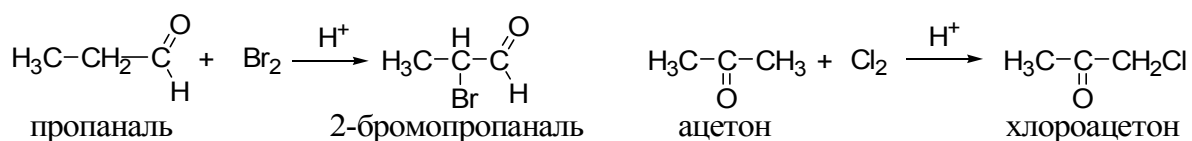
Альдегіди, які не містять α -атомів Гідрогену, входять у реакцію окиснення-відновлення в присутності сильної основи. Перша стадія процесу – зворотнє приєднання гідроксил-іону до карбонільної групи:



Карбоксилат-аніон, що утворився на першій стадії, може виступати як джерело гідрид-іонів та відновлювати молекулу альдегіду до спирту.

Галогенування

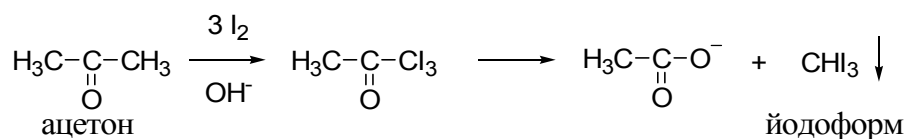
Альдегіди і кетони як СН-кислоти легко входять в реакції галогенування з утворенням α -галогенопохідних, наприклад:



α -Галогенопохідні альдегідів і кетонів мають слезогінну дію, такі речовини називаються лакриматорами.

У лужному середовищі відбувається подальше заміщення атомів Гідрогену при α -карбоновому атомі, так можна добути ди- і тригалогенозаміщені альдегіди і кетони. Тригалогенокарбонільні сполуки в лужному середовищі розщеплюються з утворенням кислоти і тригалогенометану (CHNaI_3). Наприклад, у випадку йодування в лужному

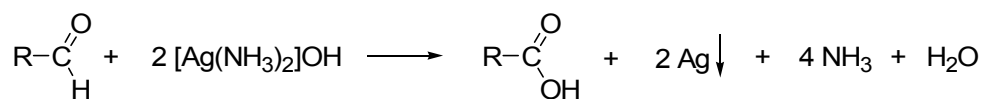
середовищі реакція відбуваються з утворенням жовтих кристалів йодоформу:



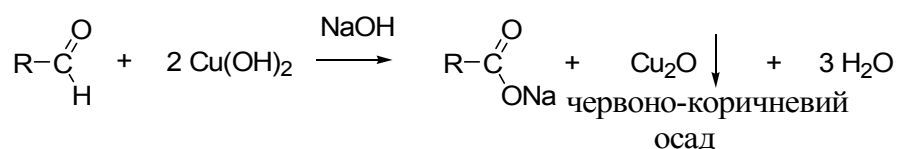
Ця реакція застосовується в аналітичній практиці під назвою «йодоформна проба» і є якісною реакцією на метилкетони.

Окиснення та відновлення

Альдегіди й кетони по-різному реагують на дію окисників. Альдегіди дуже легко окиснюються, навіть під дією кисню повітря, перетворюючись на карбонові кислоти. Реакцію окиснення альдегідів аміачним розчином аргентум гідроксиду (*реактив Толленса*) називають реакцією «срібного дзеркала», тому що аргентум-іон відновлюється до вільного срібла, яке виділяється у вигляді дзеркала на стінках пробірки:

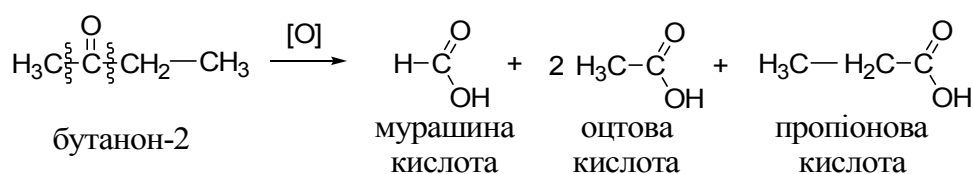


Лужний розчин купрум (II) гідроксиду (*реактив Фелінга*) також окиснює альдегід:

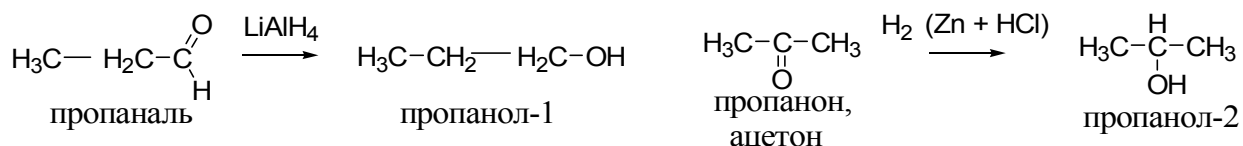


Ці реакції застосовують в аналітичній практиці для виявлення альдегідної групи.

Окиснення кетонів відбувається лише в присутності сильних окисників, таких як калій перманганат або калій дихромат, при цьому відбувається розрив зв'язків C–C між атомами Карбону карбонільної групи та вуглеводневого радикала. В результаті реакції утворюється суміш кислот:



Реакцію відновлення альдегідів і кетонів широко застосовують для отримання спиртів (альдегіди відновлюються до первинних, кетони – до вторинних спиртів). Процес відновлення здійснюють за допомогою комплексних гідридів металів (LiAlH_4 , KBH_4) або воднем в момент його виділення:



Контрольні питання та вправи до теми «Альдегіди, кетони»

1. Розташуйте сполуки в ряд за збільшенням реакційної здатності в реакціях нуклеофільного приєднання: а) оцтовий альдегід, метилфенілкетон, мурашиний альдегід, ацетон; б) 2-метилпропаналь, пропаналь, 2-хлоропропаналь, 2,2-диметилпропаналь. Відповідь поясніть.

2. Наведіть механізм альдольної та кротонової конденсації пропіонового альдегіду. Назвіть добути продукти.

3. Напишіть схеми і назвіть продукти взаємодії фенілоцтового альдегіду з наступними реагентами: реактивом Толленса; реактивом Фелінга; натрій гідросульфідом; ціановодневою кислотою; бромом; метиламіном; амоніаком; калій тетрагідроборатом; етиловим спиртом.

3.7 Карбонові кислоти

Карбоновими кислотами називають похідні вуглеводнів, що містять у своєму складі карбоксильну групу $-\text{COOH}$.

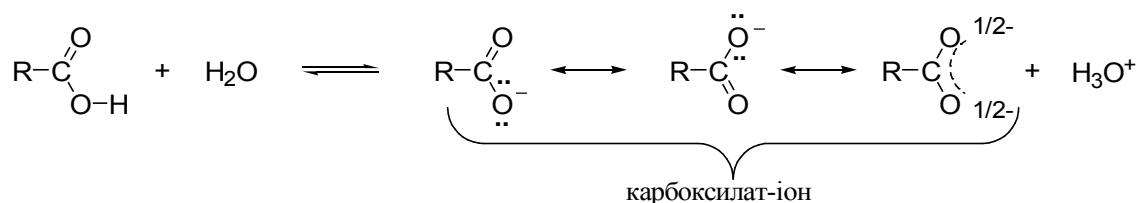
Залежно від природи радикала, з яким зв'язана карбоксильна група, розрізняють *аліфатичні* (за мірою насиченості вуглеводневого радикала класифікують на *насичені* й *ненасичені*), *аліциклічні* й *ароматичні* карбонові кислоти.

Кислоти поділяють за кількістю карбоксильних груп на *монокарбонові* (містять одну групу $-\text{COOH}$), *дикарбонові* (дві), *трикарбонові* (три) та *полікарбонові* (більше трьох).

Залишок карбонової кислоти, що утворюється після умовного вилучення атома Гідрогену від карбоксильної групи, називається *ацилокси*-групою ($\text{R}-\text{COO}-$), а залишок, що утворюється після відняття гідроксильної групи, – *ацильною* групою ($\text{R}-\text{CO}-$).

Реакційна здатність карбонових кислот визначається наявністю в їх структурі карбоксильної групи. Карбоксильна група являє собою спряжену систему, в якій неподілена пара електронів атома Оксигену гідроксильної групи вступає в спряження з π -елекtrонами карбонільної групи (p, π -спряження). Електронна густина в спряженій системі зміщена в бік атома Оксигену карбонільної групи, неподілені пари електронів якого не беруть участі в спряженні. Внаслідок зміщення електронної густини зв'язок $\text{O}-\text{H}$ виявляється сильно поляризованим, що сприяє відщепленню протону, тобто проявленню кислотних властивостей.

У водних розчинах карбонові кислоти дисоціюють за схемою:



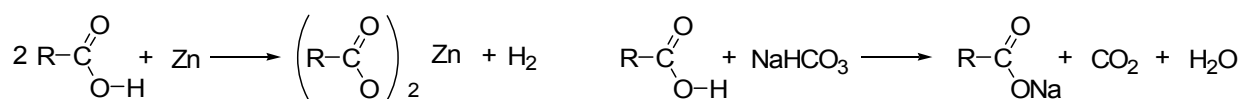
У процесі дисоціації утворюється карбоксилат-іон, в якому обидва атоми Оксигену рівноцінні, а негативний заряд рівномірно розподілений (делокалізований) між ними. Внаслідок делокалізації негативного заряду карбоксилат-іон має високу стійкість, тому карбонові кислоти перевищують за кислотними властивостями спирти та феноли, де можливість делокалізації в аніоні менша.

На силу карбонових кислот впливають структура вуглеводневого радикала та замісники в ньому. Електронодонорні замісники збільшують електронну гуστину на кислотному центрі й тим самим дестабілізують

карбоксилат-іон, що призводить до послаблення кислотних властивостей. Електроноакцепторні замісники, навпаки, зміщують електронну густину на себе, підвищують стійкість карбоксилат-іону, що призводить до посилення кислотності. По мірі віддалення замісника від карбоксильної групи його вплив на кислотні властивості зменшується.

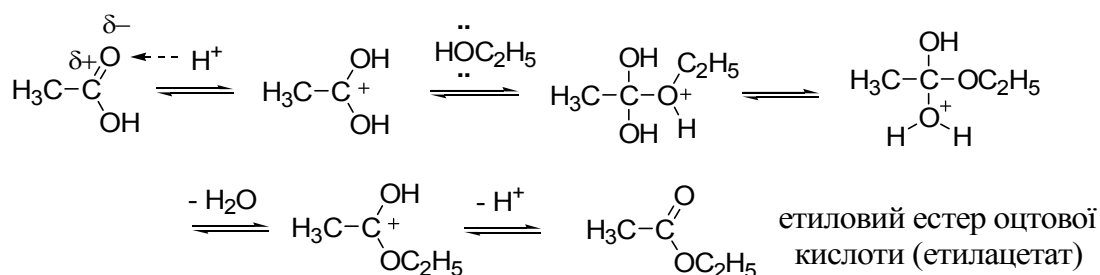
Утворення солей

Карбонові кислоти при взаємодії з активними металами, основними оксидами, гідроксидами та карбонатами лужних металів утворюють соли, наприклад:



Реакція естерифікації

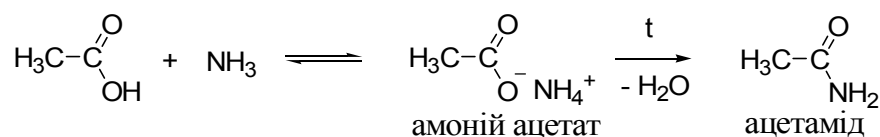
Карбонові кислоти при нагріванні в присутності кислотного каталізатора реагують зі спиртами, утворюючи складні ефіри (естери).



Реакція естерифікації є оборотною. Для зміщення рівноваги в бік утворення естеру або використовують надлишок одного з реагентів (як правило, спирту), або відганяють з реакційного середовища воду.

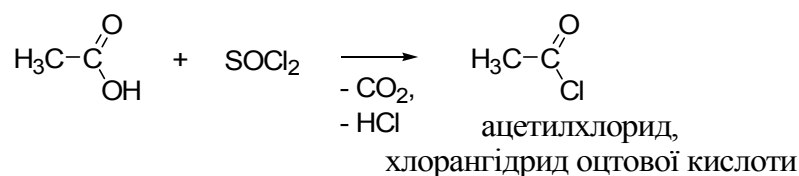
Взаємодія з амоніаком

При обробці карбонових кислот амоніаком утворюються амонійні солі, які при нагріванні в сухому вигляді (піроліз) відщеплюють воду і перетворюються на амід:



Утворення галогенангідридів кислот

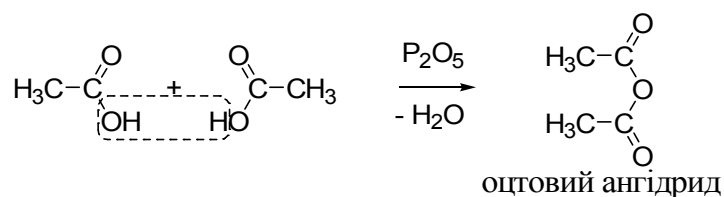
При дії на карбонові кислоти хлоридів фосфору (III) та (V), фосфор (III) броміду або тіонілхлориду (SOCl_2) утворюються галогенангідриди карбонових кислот, наприклад:



Галогенангідриди карбонових кислот – досить реакційноздатні речовини, які широко застосовуються в органічному синтезі.

Утворення ангідридів карбонових кислот

У присутності водовіднімаючих засобів карбонові кислоти при нагріванні піддаються міжмолекулярній дегідратації з утворенням ангідридів:

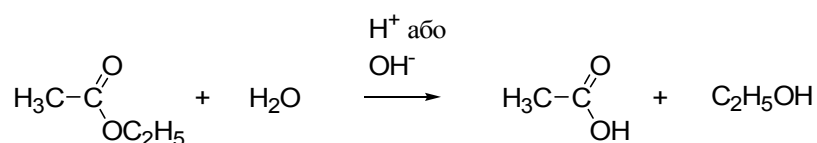


Похідні карбонових кислот

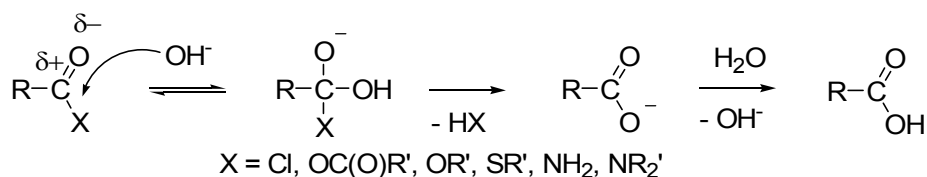
Естери

Складні ефіри (естери) RCOOR' та тіоефіри (естери) RCOSR' – найбільш розповсюджені в природі похідні карбонових кислот. Багато лікарських засобів містять у своєму складі складноефірні угруповання.

Гідроліз. Естери можуть гідролізуватися як в кислому, так і в лужному середовищі:



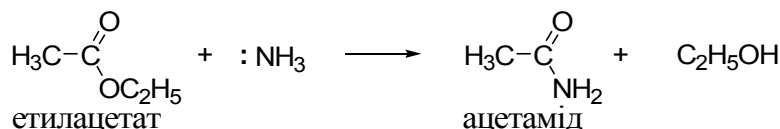
Наведена нижче схема механізму справедлива для гідролізу не тільки складних ефірів, але й інших похідних карбонових кислот.



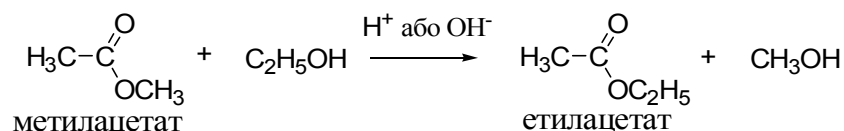
Здатність до гідролізу залежить від ефективного позитивного заряду на атомі Карбону сполук $\text{RCO}-\text{X}$. Тому за схильністю до процесу гідролізу похідні карбонових кислот розташовуються в такий ряд:



Реакція з амоніаком. При дії на естери амоніаку утворюються аміди карбонових кислот:



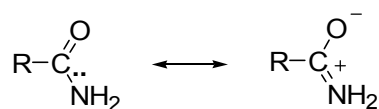
Взаємодія зі спиртами (реакція переестерифікації). При взаємодії з надлишком іншого спирту в молекулі естеру відбувається заміщення одного спиртового залишку на інший:



Аміди

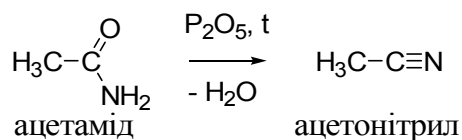
Аміди карбонових кислот в залежності від ступеню заміщеності при атомі Нітрогену можуть бути первинними RCONH_2 , вторинними RCONHR' й третинними $\text{RCONR}'\text{R}''$.

За рахунок взаємодії неподіленої пари електронів атома Нітрогену з π -електронами поляризованого подвійного зв'язку карбонільної групи зв'язок $\text{C}-\text{N}$ в амідах має частково подвійний характер.

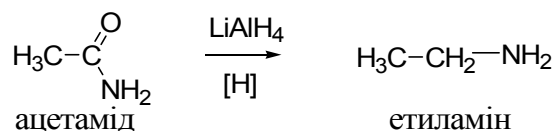


У зв'язку з цим вільне обертання навколо зв'язку C–N загальмоване і амідна група має будову, близьку до плоскої, що є важливим для просторової структури пептидів та білків.

Дегідратація незаміщених амідів. При нагріванні із сильними водовіднімаючими засобами амід піддається дегідратації з утворенням нітрилів:

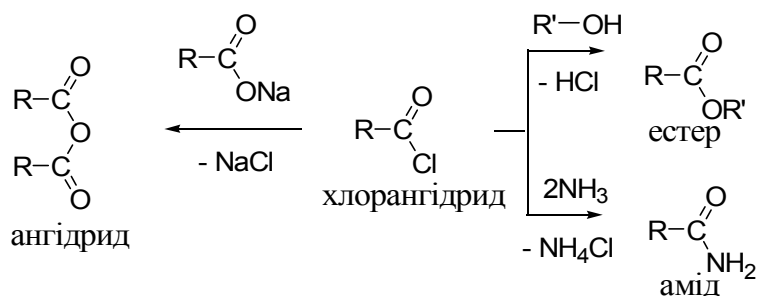


Відновлення. Під дією літій алюмогідриду (LiAlH_4) амід карбонових кислот відновлюється до амінів, наприклад:



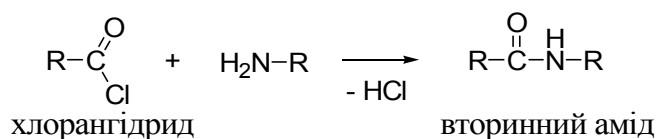
Галогенангідриди карбонових кислот (ацилгалогеніди)

Ацилгалогеніди легко входять в реакції нуклеофільного заміщення: під дією води вони гідролізуються до карбонових кислот; зі спиртами і алкоголями утворюють естери; з амоніаком дають амід; з солями карбонових кислот – ангідриди кислот:



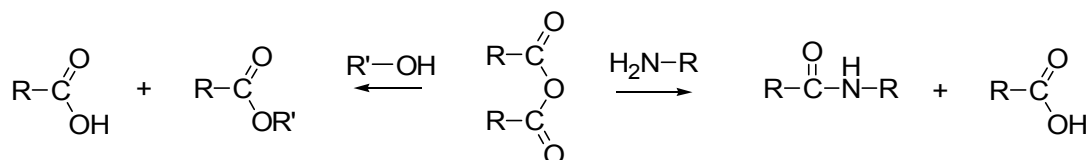
В процесі реакцій нуклеофільного заміщення в молекулу нуклеофільного агента вводиться ацильна група, галогенангідриди є ацилюючими реагентами, а реакції називаються *реакціями ацилювання*.

Ця реакція широко використовується як метод захисту аміногрупи в синтезі пептидів:



Ангідриди карбонових кислот

Як і галогенангідриди, ангідриди карбонових кислот легко реагують з різними нуклеофільними реагентами та використовуються для введення в їх молекулу ацильної групи. При обробці ангідридів спиртами утворюються естери, при дії амоніаку і амінів – амід:

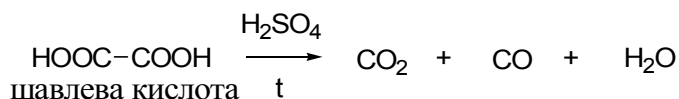


Дикарбонові кислоти

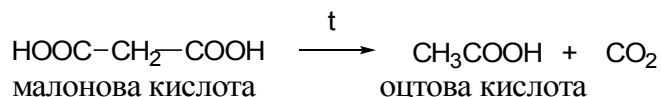
Дикарбонові кислоти вміщують у молекулі дві карбоксильні групи. Вони є сильнішими кислотами, ніж монокарбонові. Для дикарбонових кислот характерні такі ж хімічні властивості, що і для монокарбонових, але є й деякі специфічні, наприклад, утворення внутрішніх ангідридів.

Щавлева кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ – найпростіша дикарбонова кислота. Її солі називають оксалатами. Деякі з них (наприклад, оксалат кальцію) погано розчиняються та утворюють камені у нирках та сечовому міхурі.

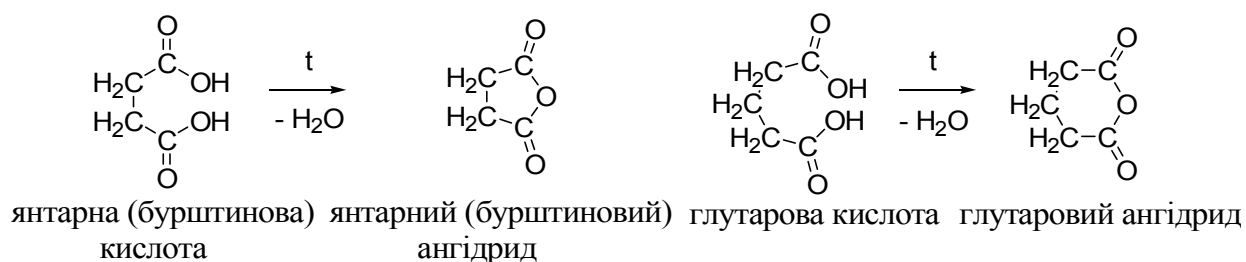
При нагріванні з сульфатною кислотою щавлева кислота розкладається:



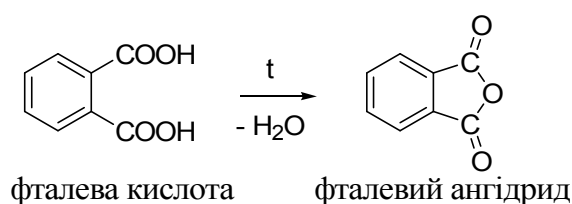
Малонова кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ та її похідні по метиленовій групі легко декарбоксилуються при нагріванні вище 100°C .



Бурштинова (янтарна) кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ і глутарова кислота $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ при нагріванні легко відщеплюють воду з утворенням відповідного ангідриду:



Фталева кислота – представник ароматичних дикарбонових кислот – легко відщеплює воду з утворенням фталевого ангідриду:



Контрольні питання та вправи до теми «Карбонові кислоти та їх похідні»

1. Від чого залежить сила кислоти? Як можна впливати на силу кислот? Порівняйте кислотні властивості спиртів та кислот. У чому причина посилення кислотності?

2. Напишіть структурні формули таких радикалів та іонів: ацил, ацетил, ацетат, бензіл, феніл, бензоат, форміл, бензоїл.

3. Наведіть схеми реакцій бензойної, пропіонової та янтарної кислот з наступними реагентами: натрій; метиловий спирт; амоніак; фосфор (III) бромід; фосфор (V) оксид.

4. Напишіть схеми реакцій гідролізу функціональних похідних карбонових кислот (для реакції в) наведіть механізм): а) бутаноїлхлориду; б) пропіонового ангідриду; в) бензаміду; г) етилформиату.

5. Напишіть формули оптичних ізомерів для гідроксимасляних кислот, скориставшись проекційними формулами Фішера; вкажіть належність до D, L-ряду; вкажіть асиметричний атом Карбону. Дайте відповідь на

наступні запитання: а) які сполуки називають хіральними; б) яку сполуку обрано за стандарт для визначення абсолютної конфігурації; в) чи є взаємозв'язок між D, L-конфігурацією та позначкою (\pm); г) як визначається старшинство замісників при встановленні абсолютної конфігурації асиметричного центру; д) що таке рацемат?

Список рекомендованої літератури

1. Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М. : Дрофа, 2002.
2. Овчинников Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников. – М. : Просвещение, 1987.
3. Органическая химия : В 2 кн. / Под ред. Н. А. Тюкавкиной. – Кн. 1. Основной курс. – М. : Дрофа, 2003.
4. Грандберг И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М. : Дрофа, 2002.
5. Стеценко О. В. Біоорганічна хімія / О. В. Стеценко, Р. П. Виноградова. – Кив : Вища школа, 1992.
6. Пивоваренко В. Г. Основи біоорганічної хімії / В. Г. Пивоваренко. – Київ : Освіта, 1995.
7. Берьозкіна Т. В. Основи біоорганічної хімії : навчальний посібник для студентів факультету фундаментальної медицини / Т. В. Берьозкіна, Н. В. Колос, В. Д. Орлов. – Харків : ізд-во Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2006. – 75 с.

Навчальне видання

НЕСТЕРЕНКО Сергій Вікторович

ХІМІЯ. МОДУЛЬ 2

Конспект лекцій

*(для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання,
спеціальності 185 – Нафтогазова інженерія та технології)*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2017, поз. 98Л

Підп. до друку 12.04.2017 Формат 60 x 84/16.
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 3,6.
Тираж 50 пр. Зам. №.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: rektorat@kname.edu.ua.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.